

Synthese, Substitutions- und Schwefel-
Desalkylierungs-Reaktionen von
Thioether-thiolato-Komplexen
des Eisens und Molybdäns

von

Wolfgang ReiBer

aus

Nürnberg

*Diss
Erlangen*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Synthese, Substitutions- und Schwefel-
Desalkylierungs-Reaktionen von
Thioether-thiolato-Komplexen
des Eisens und Molybdäns

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Wolfgang Reißer

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 15. März 1985

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof.Dr.K.Brodersen
Erstberichterstatter:	Prof.Dr.D.Sellmann
Zweitberichterstatter:	Prof.Dr.K.Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1982 bis Januar 1985 im Institut für Anorganische Chemie II der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. D. Sellmann durchgeführt.

Herrn Professor Dr. D. Sellmann danke ich herzlich für das ständige Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte und für seine verständnisvolle, vielfältige Förderung.

Herrn Dr. L. Zapf und Herrn H.G. Köhler danke ich für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn L. Bzirsky für die Ausführung der Elementaranalysen.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern des Institutes, insbesondere unseres Arbeitskreises.

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Allgemeiner Teil	6
2.1.	Templat-Synthese und Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 1, 3-8, 12$), $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2\text{COCH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ mit kurz- und langkettig verbrückten o-Benzol- dithiolato-Liganden	6
2.1.1.	Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 1, 3-8, 12$)	9
2.1.2.	Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2\text{COCH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	13
2.1.3.	Decarbonylierungsreaktionen von $[\text{Fe}(\text{CO})_2$ $(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 1, 3-8, 12$)	15
2.1.4.	CO-Substitutionsreaktionen in $[\text{Fe}(\text{CO})_2$ $(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 1, 3-8, 12$) mit PMe_3	17
2.2.	Synthese von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	18
2.3.	Zusammenfassung der wichtigsten spektrosko- pischen Daten der Fe-Komplexe mit Thioether- thiolato-Liganden	19
2.4.	Synthese von $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ ($n = 1, 3, 4, 5, 7, 12$) und $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$	23

	Seite
2.5. S-Desalkylierung von Thioether-thiolat-Liganden an Fe(O)- und Fe(II)-Zentren	26
2.5.1. Reduktive S-Desalkylierung von Fe-Thioether-thiolato-Komplexen mit LiEt ₃ H und Na/NH ₃ (l); Synthese von (PPh ₄) ₂ [Fe(S ₂ C ₆ H ₄) ₂] und (NMe ₄) ₂ [Fe(S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	28
2.5.2. Versuche zur Koordination des dttd-Liganden an Fe(O)-Carbonyl-Komplexe; Synthese von (NMe ₄) ₂ [Fe(CO)(S ₂ C ₆ H ₄) ₂], (PPh ₄) ₂ [Fe(CO)(S ₂ C ₆ H ₄) ₂] und (PPh ₄) ₂ [Fe(CO) ₂ (S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	32
2.5.3. S-Desalkylierung von [Fe(CO) ₂ dttd] durch LiSEt	35
2.6 Synthese von (PPh ₄) ₂ [Fe(N ₂ H ₄)(S ₂ C ₆ H ₄) ₂] und (PPh ₄) ₂ [Fe(NH ₃)(S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	39
2.7. Ausgewählte spektroskopische Daten der Fe(II)- und Fe(III)-Komplexe mit o-Benzoldithiolato-Liganden	41
2.8. Substitutions- und S-Desalkylierungsreaktionen bei der Koordination von Thioether-thiolato-Liganden an Mo(II)-Zentren	43
2.8.1. Synthese von [Mo(CO) ₂ (PMe ₃)dttd] und Redox-S-Desalkylierung zu [Mo(PMe ₃) ₂ (S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	44
2.8.2. Synthese von [Mo(CO) ₂ (PMe ₃)(SC ₆ H ₄ S-(CH ₂) ₃ -SC ₆ H ₄ S)] und [Mo(CO)(PMe ₃) ₂ (SC ₆ H ₄ S-(CH ₂) _n -SC ₆ H ₄ S)] (n = 1, 3, 4)	47

	Seite
2.8.3. S-Desalkylierung von $[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CMe}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S}]^{2-}$ an $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ unter Bildung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$	49
2.8.4. Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{MeSC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$	50
2.8.5. Versuche zur Synthese von $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-}(\text{CH}_2)_n\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ -Komplexen; Synthese von $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-}(\text{CH}_2)_3\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	51
2.8.6. Versuche zur Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-}(\text{CH}_2)_3\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	58
2.8.7. Ausgewählte spektroskopische Daten der Mo-Schwefel-Komplexe	59
3. Experimenteller Teil	64
3.1. Allgemeines	64
3.2. Synthesen und Reaktionen	65
3.2.1. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$	65
3.2.2. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CH}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	65
3.2.3. $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{EtSC}_6\text{H}_4\text{S})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$	66
3.2.4. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-}(\text{CH}_2)_n\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 3-8, 12$)	66
3.2.5. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-}(\text{CH}_2)_n\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 8, 12$) unter Verdünnungsbedingungen	67
3.2.6. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CMe}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	68
3.2.7. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CH}_2\text{COCH}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	68

	Seite
3.2.8. $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]_2$	69
3.2.9. $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]_x$ durch Decar- bonylierung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 1, 4-8, 12$)	69
3.2.10. $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	70
3.2.11. $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	70
3.2.12. $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ ($n = 1, 3, 4, 5, 7, 12$) und $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$	71
3.2.13. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{dttd})]$ mit LiEt_3H zu $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ bzw. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	72
3.2.14. Umsetzung von Na_2dttd mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dttd}]_2$ und $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	73
3.2.15. Direktsynthese von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ und $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ aus $\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ und FeCl_2	74
3.2.16. Synthese von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ aus $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ und CO	74
3.2.17. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ mit LiSet im Über- schuß zu $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	75
3.2.18. Synthese von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ aus $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ und CO	76
3.2.19. UV-Bestrahlung von $(\text{NMe}_4)_2\text{dttd}$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)]$ unter Bildung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	76

	Seite
3.2.20. $(\text{PPh}_4)_2 [\text{Fe}(\text{CO})_2 (\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	76
3.2.21. $(\text{PPh}_4)_2 [\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$	77
3.2.22. $(\text{NMe}_4)_2 [\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$	77
3.2.23. $(\text{PPh}_4) [\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4) (\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	78
3.2.24. $(\text{PPh}_4) [\text{Fe}(\text{NH}_3) (\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	78
3.2.25. $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2 (\text{PMe}_3)_3]$	78
3.2.26. $[\text{Mo}(\text{CO})_2 (\text{PMe}_3) \text{dttd}]$	79
3.2.27. $[\text{Mo}(\text{CO})_2 (\text{PMe}_3) (\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	79
3.2.28. $[\text{Mo}(\text{CO}) (\text{PMe}_3)_2 (\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	80
3.2.29. $[\text{Mo}(\text{CO}) (\text{PMe}_3)_2 (\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	80
3.2.30. $[\text{Mo}(\text{CO}) (\text{PMe}_3)_2 (\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	81
3.2.31. $[\text{Mo}(\text{CO}) (\text{PMe}_3)_2 (\text{MeSC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$	81
3.2.32. $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2 (\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	82
3.2.33. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2 (\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ mit N_2H_4	82
3.2.34. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_2 (\text{PMe}_3) \text{dttd}]$ mit PMe_3 zu $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2 (\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	83
3.2.35. Umsetzung von $\text{Na}_2 [\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ ($n = 1, 2$) mit $[\text{MoCl}_2 (\text{PMe}_3)_4]$ zu $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2 (\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	83

	Seite
3.2.36. Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CMe}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ mit $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ zu $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	84
3.2.37. Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CMe}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ mit $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ zu $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$	84
3.2.38. UV-Bestrahlung von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CH}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ unter Bildung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$	85
4. Zusammenfassung	86
5. Literaturverzeichnis	91

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

ttd-H ₂	=	1,4,7,10-Tetrathiadecan
dttd-H ₂	=	2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan
dpttd-H ₂	=	2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiatridecan
Et ₂ O	=	Diethylether
THF	=	Tetrahydrofuran
MeOH	=	Methanol
BuOH	=	Butanol
DMF	=	N,N-Dimethylformamid
DMSO	=	Dimethylsulfoxid
Me	=	CH ₃ -Gruppe
Et	=	C ₂ H ₅ -Gruppe
Ph	=	C ₆ H ₅ -Gruppe
min	=	Minute
h	=	Stunde
d	=	Tag
RT	=	Raumtemperatur
HV	=	Hochvakuum
EI	=	Elektronenstoßionisation
FD	=	Felddesorption
ν	=	Valenzschwingung
δ	=	Deformationsschwingung
ρ	=	"rocking"-Schwingung

1. Einleitung und Problemstellung

Obwohl Thioether und Thiolate schon sehr früh als Liganden für Übergangsmetallkomplexe eingesetzt wurden [1], ist über die Synthese, Struktur und Reaktivität solcher Komplexe noch relativ wenig bekannt. Besonders deutlich wird dies bei einem Vergleich mit der Fülle an Wissen, das über Komplexe mit Phosphinliganden vorhanden ist. Diese Tatsache ist besonders erstaunlich, wenn man berücksichtigt, daß die Metall-Ligand-Kombinationen $M-PR_3$, $M-SR_2$ und $M-SR$ im weiteren Sinne isoelektronisch sind und Metallzentren mit ähnlichen Eigenschaften aufweisen sollten.

Wenn man nach Gründen dafür sucht, daß Komplexe mit Thioether- bzw. Thiolatliganden bisher nicht ebenso intensiv erforscht wurden wie solche mit Phosphinliganden, so liegt ein Grund sicherlich darin, daß Thioether in vielen Fällen nur labile Komplexe mit Metallzentren bilden, die mit Phosphinen sehr stabile Bindungen eingehen, wie z.B. an den Komplexen $[Mo(CO)_5(SMe_2)]$ und $[Mo(CO)_5(PMe_3)]$ zu sehen ist. Ein weiterer Grund ist sicherlich, daß bei außerordentlich vielen Umsetzungen zwischen Metallen und Thiolaten polynukleare und nicht näher zu identifizierende Verbindungen gebildet werden, deren Schwerlöslichkeit weitere Untersuchungen in homogener Phase verhindert. Dafür verantwortlich ist die Tatsache, daß an ein Metall

koordinierter Thiolato-Schwefel noch über freie Elektronen verfügt und zu weiteren Metallzentren Koordinationsbindungen ausbilden kann [2]. Dieser Effekt kann naturgemäß bei Phosphinliganden nicht auftreten, da nach der Koordination an ein Metall alle Elektronenpaare des Phosphors Bindungen eingegangen sind.

Trotz dieser Schwierigkeiten hat in den letzten Jahren die Zahl der Untersuchungen über Komplexe mit Thioether- und Thiolatliganden erheblich zugenommen, vor allem seit erkannt worden ist, daß viele Redoxmetallenzyme schwefelkoordinierte Fe- und Mo-Zentren aufweisen [3].

Man versucht, durch die Synthese überschaubarer Modellverbindungen näheren Aufschluß über die Wirkungsweise und die Reaktionen der prosthetischen Gruppen in diesen Metallenzymen zu erhalten. Die kinetische Labilität von Komplexen mit Thioetherliganden, d.h. die leichte Abspaltbarkeit solcher Liganden läßt sich dabei weitgehend unterbinden, wenn man wie in den Verbindungen $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{ttd}]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ [4], $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dpttd}]$ [5] und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ [6] den Chelateffekt ausnutzt und Thioether einsetzt, die Bestandteil von mehrzähligen Liganden sind (s. Abb. 1, S. 3). So weisen z.B. in $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{ttd}]$ die Bindungen zwischen dem Fe-Zentrum und den Thioether- bzw. Thiolat-Schwefelatomen nicht nur die gleiche Länge sondern auch die gleiche kinetische Stabilität auf. An den aufgeführten Beispielen läßt sich auch erkennen, daß man durch systematische Wahl der Zähnnigkeit des betreffen-

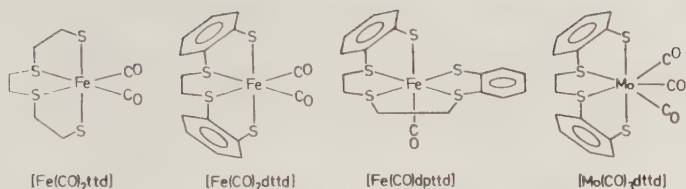


Abb. 1: Fe- und Mo-Komplexe mit mehrzähligen Thioether-thiolato-Liganden (ttd = 1,4,7,10-Tetrathiadecan(-2), dttd = 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(-2), dpttd = 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiadecan(-2))

den Liganden die Zahl der zur Verfügung stehenden Koordinationsstellen beeinflussen kann. So sind z.B. nach Abspaltung der CO-Liganden in $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dpttd}]$ im Prinzip eine, in $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ zwei und in $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ drei freie Koordinationsstellen verfügbar. Solche freien Koordinationsstellen sind die Voraussetzung für die Koordination anderer kleiner Moleküle wie z.B. Phosphine, N_2H_4 , NH_3 , NO und Anionen wie N_3^- oder H^- .

Bislang nicht beseitigen ließ sich mit diesen Komplexen das Problem der Verbrückung über Thiolatschwefelfunktionen unter Bildung von mehrkernigen Komplexen, die in der Regel schwerlöslich sind. So spaltet $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ beim Erhitzen sowohl im festen Zustand wie auch in Lösung einen CO-Liganden ab und ergibt das praktisch unlösliche $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dttd}]_2$ [4].

Ein Ziel dieser Arbeit war es, zu untersuchen, wie sich diese Dimerisierungsneigung von koordinativ ungesättigten Thio-

ether-thiolato-Komplexen verhindern und eventuell gleichzeitig die Löslichkeit verbessern läßt. Dies sollte insbesondere mit Komplexen vom $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ -Typ versucht werden, in denen die Benzoldithiolato-Liganden durch andere Brücken als die C_2H_4 -Gruppe miteinander verknüpft sind. Weiterhin galt es zu untersuchen, ob sich aus den neuen $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Komplexen die unterschiedlich verbrückten Thioether-thiolat-Liganden freisetzen lassen, um ihre Koordinationseigenschaften auch gegenüber Mo-Zentren untersuchen zu können. Auch die Synthese von Fe-Komplexen ohne CO-Liganden wie $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\text{dttd}]$ oder von koordinativ ungesättigten Fragmenten wie $[\text{Fe}(\text{dttd})]$ ist nur möglich, wenn die freien Liganden zugänglich sind [7].

Im Laufe dieser Untersuchungen zeigte sich dann überraschend, daß die eingesetzten Thioether-thiolat-Liganden bei der Reaktion mit $\text{Fe}(\text{O})$ - sowie $\text{Mo}(\text{II})$ -Komplexen - in Gegenwart von Reduktionsmitteln sogar an $\text{Fe}(\text{II})$ -Zentren - an den Thioetherfunktionen desalkyliert werden können. S-Desalkylierungen von koordinierten Thioether-thiolat-Liganden waren bislang nur in wenigen Fällen unter speziellen Bedingungen z.B. bei der UV-Bestrahlung von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{dttd}]$ oder bei der Reaktion der Komplexfragmente $[\text{Fe}(\text{dttd})]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{dttd})]$ [8] mit LiMe beobachtet, jedoch nicht näher untersucht worden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es daher, genauere Aufschlüsse über die Reaktionsbedingungen zu erhalten,

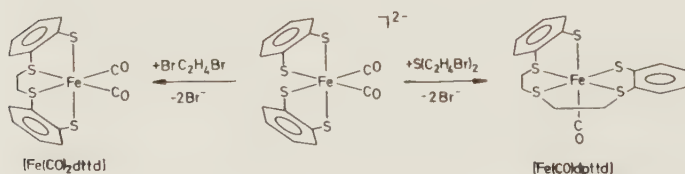
unter denen solche Desalkylierungen stattfinden und die relative Stabilität der verschiedenen Thioetherthiolat-Liganden gegenüber der Spaltungsreaktion zu untersuchen.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Templat-Synthese und Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 1, 3-8, 12$), $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2\text{COCH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ mit kurz- und langkettig verbrückten o-Benzoldithiolato-Liganden

Während Templat-Synthesen für mehrzählige Stickstoff- und Sauerstoff-Liganden in großer Zahl bekannt sind, gibt es nur wenige Beispiele solcher Synthesen für Schwefelliganden, insbesondere solche mit Thioether- und Thiolfunktionen [9].

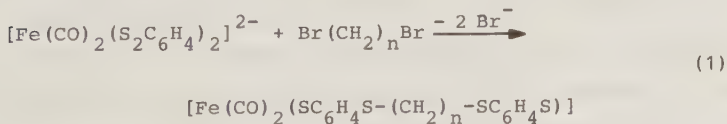
Durch Templat-Alkylierung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ z.B. mit $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ oder $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$ ist kürzlich die Synthese von Fe-Carbonyl-Komplexen mit vier- bzw. fünfzähligen Schwefel-Liganden gemäß Schema 1 gelungen [4,5]:



Schema 1: Verknüpfende Alkylierung der o-Benzoldithiolato-Liganden von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ (dttd = 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(-2), dpdttd = 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13-pentathiadecan(-2))

Es sollte nun versucht werden, durch Templat-Alkylierung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ mit α,ω -Dibromalkanen Komplexe des Typs $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ zu erhalten [10]. Von diesen Komplexen wurde bei wachsendem n eine Verbesserung der Löslichkeitseigenschaften und eventuell sogar, auf ähnliche Weise wie in "picket-fence"-oder in "strapped"-Eisen-Porphyrinen [11], ein Schutz der Koordinationsstellen am Fe-Zentrum erwartet, die bei einer CO-Abspaltung frei werden.

Wie Modellbetrachtungen zeigen, kann nicht nur bei einer Alkylierung trans-ständiger Thiolato-Atome (Abb. 2a) sondern auch bei der Alkylierung cis-ständiger Thiolato-Atome (Abb. 2b) bereits ab $n = 6$, besser noch bei größerem n , prinzipiell die Alkylkette das Fe-Zentrum so umhüllen, daß nach einer CO-Abspaltung keine Dimerisierung der Fragmente über Fe-S-Fe-Brücken mehr möglich ist, ohne daß jedoch der Zugang kleiner Moleküle zu den freien Koordinationsstellen nennenswert beeinträchtigt wird. Bei einer Verbrückung gemäß Abb. 2c dürfte hingegen die Dimerisierung über Fe-S-Fe-Brücken wie bei $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dtd}]_2$ bevorzugt sein. Die Überlegungen setzen voraus, daß die Alkylierungsreaktionen gemäß Gl. 1



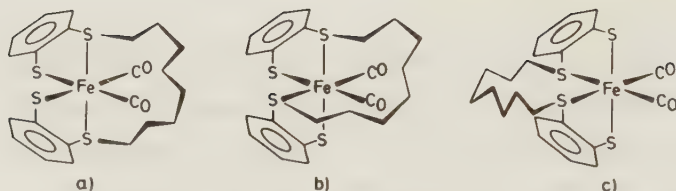


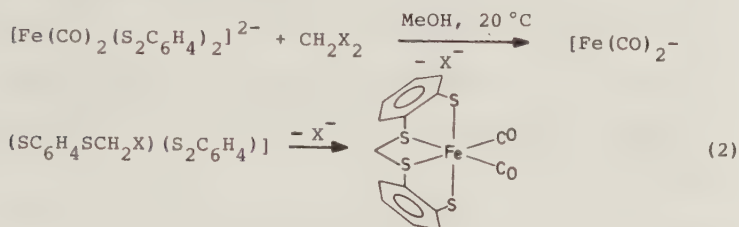
Abb. 2: Abschirmung des Fe-Zentrums durch Verbrückung der o-Benzoldithiolato-Liganden mit einer achtgliedrigen Alkylkette; mögliche Isomere mit einer Verknüpfung von trans- bzw. cis-ständigen Schwefelatomen

intramolekular ablaufen. Die glatte Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ bzw. $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dppttd}]$ gemäß Schema 1 ist mit Sicherheit auf einen solchen Reaktionsablauf zurückzuführen; er wird zusätzlich dadurch begünstigt, daß sich bei der Alkylierung drei bzw. vier der sterisch besonders bevorzugten Fünfringe ausbilden.

In allen Fällen, in denen sich bei der Alkylierung keine zusätzlichen Fünfringe ausbilden können, ist die Bildung mehrkerniger Komplexe in Betracht zu ziehen. Wie aus eingehenden Untersuchungen der Diphosphin-Liganden $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1$ bis 12) bekannt ist, werden schon bei $n = 1$ häufig nicht mehr Chelat-Komplexe sondern Zwei- oder Mehrkern-Komplexe gebildet; bei $n > 2$ sind dies die ausschließlichen Produkte. Erst bei großem n , z.B. mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_{12}\text{PPh}_2$, werden wieder Einkern-Komplexe beobachtet, in denen der zweizählige Ligand dann jedoch trans-Positionen besetzt, wie z.B. in $\text{trans}-[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_{12}\text{PPh}_2)]$ [12].

2.1.1. Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$
($n = 1, 3-8, 12$)

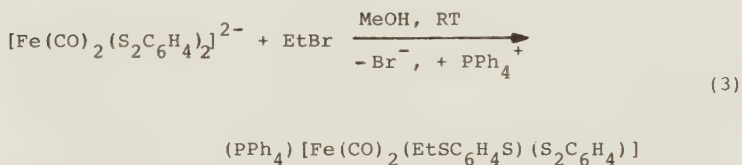
Wenn $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ mit CH_2X_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) gemäß Gl. 2 umgesetzt wird,



läßt sich mit $\text{X} = \text{Br}$ IR-spektroskopisch zwar die Bildung der monoalkylierten Zwischenstufe $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{X})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$ beobachten, nicht jedoch der zweite Alkylierungsschritt zum Ringschluß; stattdessen nahm bei der Umsetzung nach Gl. 2 die Intensität der ν_{CO} -Banden der Zwischenstufe im Verlauf von 48 h kontinuierlich ab und es konnten nur CO-freie, nicht näher identifizierte Produkte isoliert werden. Setzt man hingegen das reaktivere CH_2I_2 ein, erfolgt die vollständige Alkylierung glatt innerhalb von 1-2 min. Das gebildete $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ fällt in Form feiner kupferfarbener Kristalle aus, die sich mit rotvioletter Farbe gut in CH_2Cl_2 , THF und Benzol lösen, jedoch nahezu unlöslich in MeOH und Hexan sind. Durch Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ erhält man analysenreine, braune Nadeln. Der Komplex weist im KBr-IR-

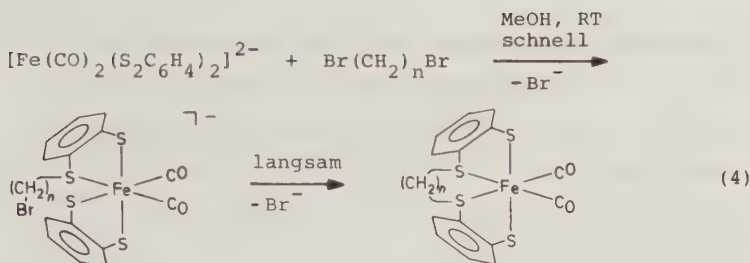
Spektrum zwei charakteristische intensive und scharfe ν_{CO} -Banden bei 2038 und 1975 cm^{-1} , im FD-Massenspektrum (FD = Felddesorption) das Molekölion bei $m/e = 406$ sowie im ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 zwei Signalgruppen bei 7,4 ppm für die aromatischen und ein Singulett bei 5,7 ppm für die äquivalenten CH_2 -Protonen auf.

Die gemäß Gl. 2 gebildeten monoalkylierten Komplexanionen lassen sich analysenrein als PPh_4 -Salz isolieren, wenn man gemäß Gl. 3 mit EtBr alkyliert:



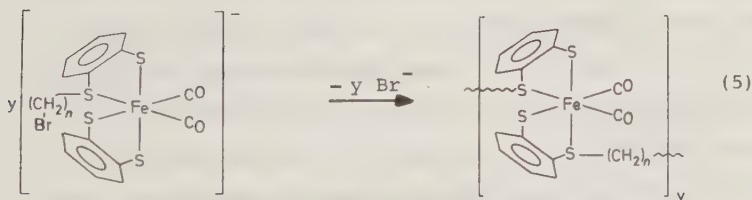
Das Salz fällt in Form brauner Kristalle aus, die selbst in DMSO schwerlöslich sind. Im IR-KBr-Spektrum treten die ν_{CO} -Banden bei 1990 und 1938 cm^{-1} auf (s. Tab. 1).

Die beim ersten Alkylierungsschritt gebildeten Komplexanionen lassen sich auch jedesmal beobachten, wenn man mit längerkettigen Dibromalkanen $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($n = 3-8, 12$) alkyliert. Setzt man $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ gemäß Gl. 4 um, beobachtet man IR-spektroskopisch die rasche Bildung der Zwischenstufe $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n\text{Br})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$ anhand ihrer ν_{CO} -Banden bei 1998 sowie 1952 cm^{-1} . Diese Banden verschwinden dann allmählich wieder und gleichzeitig fallen mikrokristalline, kupferfarbene Pulver aus, deren Elementaranalysen mit der Bildung der alkylverbrückten



Komplexe vereinbar sind. Die Geschwindigkeit des zweiten Reaktionsschrittes hängt stark von der Kettenlänge des eingesetzten α,ω -Dibromalkans ab und beträgt z.B. für $n = 3, 5$ bzw. 7 etwa $4, 16$ und 48 h.

Entgegen der Erwartung erwiesen sich die Komplexe mit den längeren Alkylbrücken als völlig unlöslich in Et_2O , Benzol und Hexan. Teilweise löslich sind sie in THF, CH_2Cl_2 , DMF und DMSO, wobei allerdings im Fall von $n = 7$ geringe, bei $n = 8$ und 12 sogar größere Mengen (bis zu 50%) unlöslicher Produkte zurückbleiben. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß bei den Alkylierungen mit α,ω -Br $(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ mit $n \geq 7$ auch die intermolekulare Alkylierungsreaktion gemäß Gl. 5 abläuft, die zu mehrkernigen Komplexen führt.

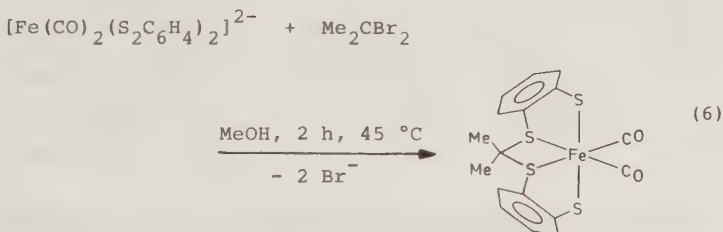


Um diese Annahme zu prüfen, wurde die Alkylierung mit $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($n = 8, 12$) auch unter Verdünnungsbedingungen durchgeführt, da dann die Bildung einkerniger Komplexe begünstigt sein sollte [13]. Tatsächlich erhält man dabei Komplexe, die in THF, CH_2Cl_2 , DMF sowie DMSO rückstandsfrei löslich, im übrigen aber IR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch mit den nach Gl. 4 erhaltenen Produkten identisch sind. Die Bildung der in diesem Fall einkernigen Komplexe wurde für $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_8-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ durch eine kryoskopische Molmassenbestimmung in DMSO abgesichert.

Charakteristisch für die Komplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 3-8, 12$) sind im IR-KBr-Spektrum die ν_{CO} -Absorptionen bei 2020 und 1985 sowie die ν_{CH} -Banden bei 2920 und 2845 cm^{-1} ; die Intensität der letzteren wächst mit der Länge der $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken. In den EI- und FD-Massenspektren (EI = Elektronenstoßionisation, FD = Felddesorption) beobachtet man nur für $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_8-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ das Signal des Molekülions bei $m/e = 504$. Bei den anderen Komplexen ($n = 3-7, 12$) treten als höchste Signale die Fragmentationen $[\text{M}^+-\text{CO}]$ und $[\text{M}^+-2\text{CO}]$ auf. Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe in CD_2Cl_2 weisen zwei Multipletts bei 7,3 und 3,1 ppm für die aromatischen Protonen sowie die schwefelgebundenen CH_2 -Gruppen auf. Ein weiteres Multiplett zwischen 1,9 und 1,4 ppm läßt sich den übrigen CH_2 -Gruppen der jeweiligen Alkylbrücke zuordnen; es wird bei zunehmender Zahl der CH_2 -Gruppen zu höherem Feld verschoben.

2.1.2. Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CMe}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CH}_2\text{COCH}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CMe}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ sollte hergestellt werden, um im Vergleich mit $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CH}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ den Einfluß von Methylsubstituenten in der Brücke auf die Löslichkeit und die Reaktivität untersuchen zu können. Man erhält den Komplex gemäß Gl. 6 durch Alkylierung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ mit Me_2CBr_2 :

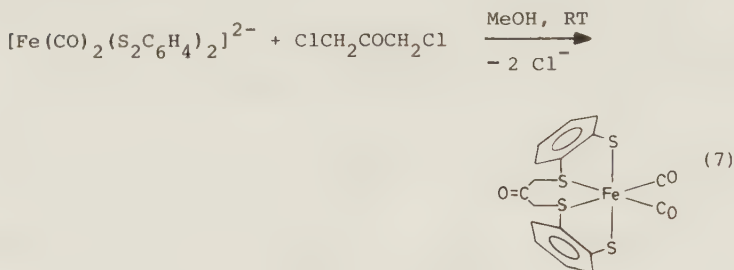


Die Beobachtung, daß sich die Ausbeute von ca. 11 auf 34% steigern läßt, wenn man anstelle der äquivalenten Menge Me_2CBr_2 einen etwa 1,8-fachen Überschuß zugibt, deutet darauf hin, daß das Alkylierungsreagens in der Reaktionslösung Nebenreaktionen eingeht.

$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CMe}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ fällt in Form feiner, brauner Kristalle aus, die sich ebenso wie $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CH}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ mit rotvioletter Farbe in CH_2Cl_2 , THF und Toluol lösen, in MeOH, Et_2O und Hexan jedoch nahezu unlöslich sind. Die ν_{CO} -Banden im IR-KBr-Spektrum liegen bei 2021 und 1967 cm^{-1} . Das ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 zeigt ein Multiplett für die aromatischen Protonen bei 7,4 und ein scharfes Singulett

für die Methylgruppen bei 1,5 ppm. Im FD-Massenspektrum beobachtet man das Molekölion bei $m/e = 434$.

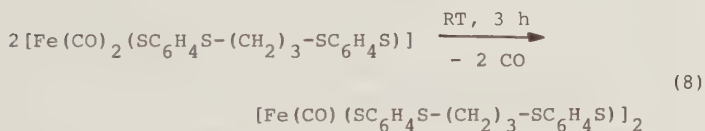
Die Löslichkeit der neutralen $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Komplexe ließ sich bislang auch mit anderen Alkylierungsmitteln nicht verbessern. Wenn z.B. gemäß Gl. 7 mit einem Überschuß an 1,3-Dichloraceton alkyliert wird:



scheiden sich rasch rote Mikrokristalle ab, die verblüffend schwerlöslich sind. Sie lösen sich nur in DMSO, zer-
setzen sich dabei aber rasch unter CO-Abspaltung und Ab-
scheidung unlöslicher Produkte. Die Aufnahme des ^1H -NMR-
Spektrums in DMSO-d_6 stieß deswegen auf Schwierigkeiten;
immerhin lassen sich zwei Multipletts bei 7,2 und 4,1 ppm
beobachten, die den aromatischen und den Methylenprotonen
zugeordnet werden können.

2.1.3. Decarbonylierungsreaktionen von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 1, 3-8, 12$)

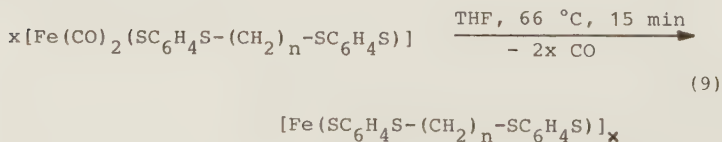
Die erhoffte Abschirmung von freien Koordinationsstellen am Eisen-Zentrum durch lange Alkylbrücken ließ sich nicht beobachten, ebensowenig wie eine Erhöhung der Löslichkeit. Hingegen nimmt die Stabilität der Komplexe bezüglich der CO-Abspaltung ab. Während $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ bei RT in Lösung längere Zeit stabil ist und erst in siedendem THF rasch CO abspaltet, decarbonylieren im Gegensatz dazu die Komplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ mit $n = 1$ wie auch mit $n = 3-8, 12$ bereits bei RT. So spaltet $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ in CH_2Cl_2 bei RT gemäß Gl. 8



innerhalb von 3 h einen CO-Liganden ab. Gleichzeitig fällt ein hellbraunes, schwerlösliches Pulver aus, dessen IR-KBr-Spektrum im ν_{CO} -Bereich eine intensive Bande bei 1940 cm^{-1} aufweist, im übrigen aber praktisch identisch mit dem der Ausgangsverbindung ist. Die Elementaranalysen sowie die Schwerlöslichkeit weisen wieder auf die Bildung des zweikernigen Komplexes hin.

Die Komplexe mit den $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken ($n = 1, n \geq 4$) spalten bei RT sogar beide CO-Liganden vollständig ab.

Zwischenzeitlich tritt im IR-Spektrum eine schwache Absorption bei 1945 cm^{-1} auf, die darauf hindeutet, daß bei der Zersetzung analog zu Gl. 8 eine Monocarbonylstufe durchlaufen wird. Um die Geschwindigkeit der Decarbonylierung der unterschiedlich verbrückten Komplexe vergleichen zu können, wurde die Intensitätsabnahme der ν_{CO} -Banden in Abhängigkeit von der Zeit in gesättigten THF-Lösungen IR-spektroskopisch verfolgt. Die CO-Abspaltung verläuft für $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 3-8$) umso schneller, je länger die Alkylbrücke ist. Beispielsweise nimmt die Intensität der ν_{CO} -Banden für $n = 4$ in ca. 14 h, für $n = 8$ aber bereits in ca. 3 h auf die Hälfte ab. Die Komplexe mit $n = 1$ und 12 verhalten sich ähnlich wie $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_8-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$. In siedendem THF verläuft die Decarbonylierung in allen Fällen etwa gleich schnell und vollständig innerhalb von 15 min. Es bilden sich dabei amorphe braune, in allen Lösungsmitteln praktisch unlösliche Pulver. In den IR-KBr-Spektren sind zwar die Absorptionen der Schwefelliganden, aber keine ν_{CO} -Banden zu beobachten. Dies deutet auf die Bildung mehrkerniger Komplexe - wahrscheinlich über Fe-S-Fe-Brückenbildung nach Gl. 9 hin:

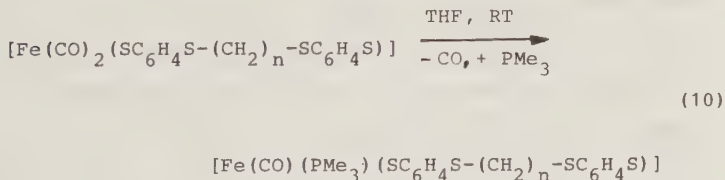


Die Abspaltung der CO-Liganden ist praktisch irreversibel; selbst mehrtägiges Rühren der decarbonylierten Produkte unter 1 bar CO führt nur geringfügig zu einer Rückbildung der $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Komplexe.

Diese Befunde weisen darauf hin, daß die Alkylierung der o-Benzoldithiolato-Liganden in den $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Komplexen so erfolgt, daß überwiegend die Isomeren c gemäß Abb. 2 entstehen, in denen eine Abschirmung freier Koordinationsstellen am Fe durch die Alkylbrücken nicht möglich - oder zumindest sehr wenig begünstigt - ist. Die im Vergleich zu $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ größere Labilität der Komplexe ist wohl am ehesten darauf zurückzuführen, daß sich bei der Alkylierung Ringe bilden, die gegenüber dem Fünfring in $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ eine Ringspannung aufweisen und die Stabilität der Komplexe herabsetzen.

2.1.4. CO-Substitutionsreaktionen in $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 1,3-8,12$) mit PMe_3

Gemäß Gl. 10 läßt sich in den Dicarboxylkomplexen ein CO-Ligand leicht durch PMe_3 substituieren:

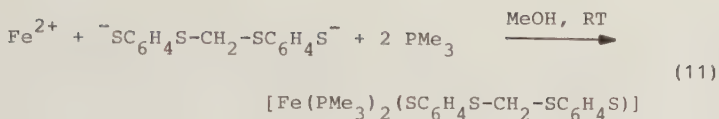


Die Substitutionsgeschwindigkeit wächst mit zunehmender Länge der Alkylbrücken. Während für $n = 4$ die Umsetzung erst nach 2 d beendet ist, reagieren die Komplexe mit $n = 5$ und 8 bereits in 90 bzw. 25 min vollständig ab. Die Komplexe mit $n = 1$ und 12 weisen im wesentlichen die gleiche Reaktivität wie der Komplex mit $n = 8$ auf.

Man erhält die $\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)$ -Komplexe als braune Pulver, die sich unter langsamer Zersetzung in THF und CH_2Cl_2 gut, in Aceton und Benzol aber nur mäßig lösen. Diese Labilität verhinderte bislang die Isolierung analytisch reiner Produkte. Die spektroskopischen Daten von z.B. $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ sind in Tab. I angegeben.

2.2. Synthese von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

Die Umsetzung der $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ -Komplexe mit einem PMe_3 -Überschuß gemäß Gl. 10 führt auch bei längeren Reaktionszeiten nur zu Monosubstitutionsprodukten. Im Fall von $n = 1$ läßt sich der Bis(trimethylphosphin)-Komplex erhalten, wenn man gemäß Gl. 11 zum Na-Salz des Schwefelliganden (s. 2.4.) und einem PMe_3 -Überschuß in MeOH langsam eine MeOH-Lösung von $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ tropft:



Man erhält die Verbindung in Form olivfarbener Kristalle, die sich gut in CH_2Cl_2 , THF, Benzol und Et_2O , aber nur wenig in MeOH und Hexan lösen. Im FD-Massenspektrum beobachtet man das Molekülion bei $m/e = 502$ und die Fragmentionen $[\text{M}^+-\text{PMe}_3]$ sowie $[\text{M}^+-\text{PMe}_3-\text{CH}_2]$ bei $m/e = 426$ bzw. 412. Das ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 weist ein Multiplett bei 7,3 ppm für die aromatischen und zwei Singulettts bei 5,6 und 1,3 ppm für die CH_2 - bzw. die PCH_3 -Protonen auf.

2.3. Zusammenfassung der wichtigsten spektroskopischen Daten der Fe-Komplexe mit Thioether-thiolato-Liganden

Die Festkörper-IR-Spektren der Fe-Komplexe weisen für die Thioether-thiolato-Liganden ein bandenreiches Muster auf. Relativ charakteristisch ist eine Absorption bei 1570 cm^{-1} sowie natürlich die Bande für o-disubstituiertes Benzol bei 750 cm^{-1} . Wie sich aus Tab. 1 ersehen läßt, hat die Länge der Alkylbrücken in den Schwefelliganden praktisch keinen Einfluß auf die Lage der ν_{CO} -Absorptionen der $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppierung. Die beiden Banden liegen durchweg zwischen 2040/2020 bzw. bei 1985 cm^{-1} . In den Massenspektren läßt sich in einigen Fällen das Molekülion

Tab. I: Ausgewählte spektroskopische Daten der Fe-Komplexe mit Thioether-thiolato-Liganden

Komplex	IR $\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]^a$	$^1\text{H-NMR}$ [ppm] rel. TMS ^b	MS [m/e]
$(\text{PPh}_4)_2 [\text{Fe}(\text{CO})_2 (\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4) (\text{EtSC}_6\text{H}_4\text{S})]$	1990 1938	-	-
$[\text{Fe}(\text{CO})_2 (\text{SC}_6\text{H}_4\text{S} - (\text{CH}_2)_n - \text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ $n = 1$	2038 1975	7,4 (m, 8, arom. H) 5,7 (s, 2, CH_2)	406 M^+ c
$n = 3$	2020 1985	7,3 (m, 8, arom. H) 3,1 (m, 4, SCH_2) 1,9 (m, 2, CCH_2)	378 $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$ c 364 $[\text{M}^+ - \text{CO} - \text{C}_3\text{H}_6]$
$n = 4$	2020 1985	7,3 (m, 8, arom. H) 3,1 (m, 4, SCH_2) 1,8 (m, 4, CCH_2)	392 $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$ c
$n = 5$	2020 1985	7,3 (m, 8, arom. H) 3,1 (m, 4, SCH_2) 1,8 (m, 6, CCH_2)	434 $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ d 406 $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$ c

Forts. Tab. I

Komplex	IR $\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$ a	$^1\text{H-NMR}$ [ppm] rel. TMS b	MS [m/e]
n = 6	2020	7,3 (m, 8, arom. H)	448 $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ d
	1985	3,1 (m, 4, SCH_2)	
		1,7 (m, 8, CCH_2)	
	2020	7,3 (m, 8, arom. H)	434 $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$ c
	1985	3,1 (m, 4, SCH_2)	
		1,6 (m, 10, CCH_2)	
n = 8	2020	7,3 (m, 8, arom. H)	504 M^+ c
	1985	3,1 (m, 4, SCH_2)	476 $[\text{M}^+ - \text{CO}]$
		1,6 (m, 12, CCH_2)	
n = 12	2020	7,3 (m, 8, arom. H)	533 $[\text{M}^+ - \text{CO}]$
	1985	3,1 (m, 4, SCH_2)	505 $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$
		1,4 (m, 20, CCH_2)	
$[\text{Fe}(\text{CO})_2 (\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2\text{COCH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	2038	7,2 (m, 8, arom. H)	448 M^+ c
	2000	4,1 (m, 4, CH_2)	420 $[\text{M}^+ - \text{CO}]$
	1702		

Forts. Tab. I

Komplex	IR ν_{CO} [cm ⁻¹] a	¹ H-NMR [ppm] rel. TMS b	MS [m/e]
[Fe(CO) ₂ (SC ₆ H ₄ S-CMe ₂ -SC ₆ H ₄ S)]	2021 1967	7,4 (m, 8, arom.H) 1,5 (s, 6, CH ₃)	434 M ⁺ c
[Fe(CO)(PMe ₃)(SC ₆ H ₄ S-(CH ₂) ₄ -SC ₆ H ₄ S)]	1935	7,3 (m, 8, arom.H) 3,3 (m, 4, SCH ₂) 2,0 (d, 9, PCH ₃) e 1,3 (m, 4, CCH ₂)	392 [M ⁺ -CO-PMe ₃] d
[Fe(PMe ₃) ₂ (SC ₆ H ₄ S-CH ₂ -SC ₆ H ₄ S)]	-	7,3 (m, 8, arom.H) 5,6 (s, 2, CH ₂) 1,3 (m, 18, PCH ₃)	502 M ⁺ c 426 [M ⁺ -PMe ₃] 412 [M ⁺ -PMe ₃ -CH ₂]

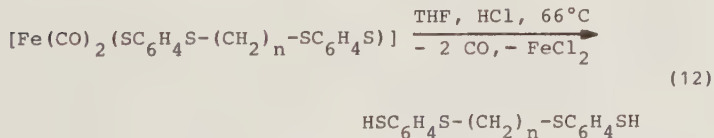
a KBr, b CD₂Cl₂, c FD-Spektren, d EI-Spektren, e J_{PCH₃} = 10 Hz, s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett

des betreffenden Komplexes beobachten, in der überwiegenden Zahl der Fälle jedoch nur die durch Abspaltung von CO-Liganden gebildeten Fragmentionen.

2.4. Synthese von $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ ($n = 1, 3, 4, 5, 7, 12$) und $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$

Da sich aus $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ nur ein CO-Ligand leicht abspalten läßt, der zweite jedoch außerordentlich schwierig zu substituieren ist, müssen für die Synthese von Komplexfragmenten wie $[\text{Fe}(\text{dttd})]$ ^[7] die freien Thioetherthiol-Liganden verfügbar sein. Die Koordinationseigenschaften dieser Liganden gegenüber anderen Metallen können ebenfalls nur untersucht werden, wenn die Liganden in freier Form zugänglich sind.

Analog zur kürzlich beschriebenen Synthese von fünf- und sechszähligen Thioetherthiol-Liganden^[14] lassen sich auch aus den Komplexen $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ die freien Thioetherthiol-Liganden gemäß Gl. 12 freisetzen:



Die Hydrolyse wurde für $n = 1, 3, 4, 5, 7, 12$ und $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ durchgeführt und liefert die freien Liganden, die nach chromatographischer Reinigung über SiO_2

Tab. II Ausgewählte spektroskopische Daten der Liganden $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$
und $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$

Ligand	IR ν_{SH} [cm^{-1}]	$^1\text{H-NMR}$ [ppm] rel. TMS c	MS [m/e] d
$\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$			
n = 1	2510 a	7,1 (m, 8, arom. H) 4,2 (s, 2, SH) 4,1 (s, 2, CH_2)	296 M^+ 155 [$\text{M}^+-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$]
n = 3	2510 b	7,1 (m, 8, arom. H) 4,2 (s, 2, SH) 2,9 (t, 4, SCH_2) 1,8 (q, 2, CCH_2)	324 M^+ 183 [$\text{M}^+-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$]
n = 4	2510 b	7,1 (m, 8, arom. H) 4,2 (s, 2, SH) 2,8 (t, 4, SCH_2) 1,7 (m, 4, CCH_2)	338 M^+ 197 [$\text{M}^+-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$]

Forts. Tab. II

Ligand	IR ν_{SH} [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [ppm] rel. TMS ^c	MS [m/e] ^d
n = 5	2510 ^a	7,1 (m, 8, arom. H) 4,2 (s, 2, SH) 2,8 (t, 4, SCH ₂) 1,6 (m, 6, CCH ₂)	352 M ⁺ 211 [M ⁺ -SC ₆ H ₄ SH]
n = 7	2510 ^a	7,1 (m, 8, arom. H) 4,2 (s, 2, SH) 2,8 (t, 4, SCH ₂) 1,5 (m, 10, CCH ₂)	380 M ⁺ 239 [M ⁺ -SC ₆ H ₄ SH]
n = 12	2510 ^b	7,1 (m, 8, arom. H) 4,2 (s, 2, SH) 2,8 (t, 4, SCH ₂) 1,2 (m, 20, CCH ₂)	450 M ⁺ 309 [M ⁺ -SC ₆ H ₄ SH]
HSC ₆ H ₄ S-CMe ₂ -SC ₆ H ₄ SH	2510 ^a	7,2 (m, 8, arom. H) 4,5 (s, 2, SH) 1,5 (s, 6, CH ₃)	324 M ⁺ 183 [M ⁺ -SC ₆ H ₄ SH]

^a 100% Film, ^b KBr, ^c CCl₄, ^d EI-Spektren; s = Singulett, t = Triplett, q = Quintett,

m = Multiplett

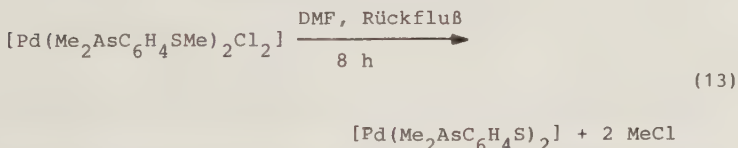
mit CCl_4 analysenrein sind. Die charakteristischen spektroskopischen Daten der Liganden enthält Tab. II.

2.5. S-Desalkylierung von Thioether-thiolat-Liganden an Fe(O)- und Fe(II)-Zentren

Hydrogenasen besitzen schwefelkoordinierte Fe-Zentren u.a. vom $[\text{4Fe-4S}]$ -Typ und aktivieren H_2 für den Austausch mit Protonen von Wasser. Als Zwischenstufen werden dabei Fe-Hydrid-Schwefel-Komplexe diskutiert ^[3a]. Auf der Suche nach Modellverbindungen für diese Fe-Zentren in Hydrogenasen waren Reaktionen von Eisen-Thioether-thiolato-Komplexen mit dem hydridischen Reduktionsmittel LiEt_3H , aber auch mit Nukleophilen wie LiPh untersucht worden ^[7]. So führt die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ mit LiEt_3H zum Formylkomplex $\text{Li}[\text{Fe}(\text{CHO})\text{CO}(\text{dtttd})] \cdot \text{BEt}_3$, während mit LiPh unter Spaltung einer Fe-S- und Knüpfung einer neuen Fe-C-Bindung $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Ph}(\text{dtttd}')]\text{Li}^+$ gebildet wird, in dem der dtttd-Ligand nur dreizählig wirkt.

Da das koordinativ gesättigte $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ mit LiEt_3H nicht am Fe-Zentrum angegriffen werden konnte, sollte im Rahmen dieser Arbeit auch die Reaktivität von Fragmenten wie $[\text{Fe}(\text{dtttd})]$ gegenüber Reduktionsmitteln untersucht werden. Ziel war es, elektronenreiche Fe-Zentren mit Fe(O)-Charakter in einer Thioether-thiolat-Ligandensphäre zu erzeugen.

Zunächst unerwartet zeigte sich jedoch bei diesen Versuchen, daß die Thioether-thiolat-Liganden unter reduzierenden Bedingungen an den Fe-Zentren nicht stabil sind und an den Thioetherfunktionen desalkyliert werden. Zwar ist die Desalkylierung von Thioethern zu Thiolen unter stark reduzierenden Bedingungen - z.B. mit Natrium in flüssigem Ammoniak - eine gut bekannte Reaktion und wird präparativ zur Synthese von Arylthiolen aus Aryl-alkyl-thioethern genutzt [15], andererseits erwies sich jedoch der freie dttdd-Ligand als relativ reduktionsstabil gegenüber LiAlH_4 oder LiEt_3H . Zudem stellen Thioether recht stabile Liganden dar und die Desalkylierung von metallkoordinierten Thioethern wird üblicherweise erst unter drastischen Reaktionsbedingungen, - hauptsächlich an den d^8 -Metallen Ni(II) , Pd(II) , Pt(II) sowie Au(III) - z.B. nach Gl. 13 beobachtet [16].

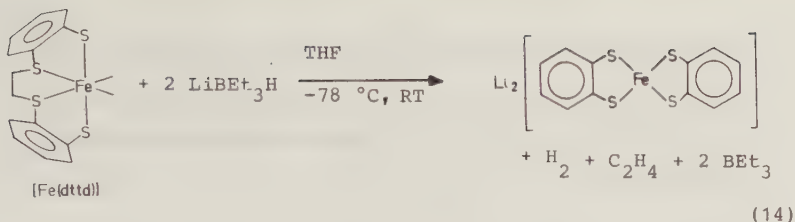


Die Desalkylierung der Thioether-thiolat-Liganden an den Fe-Zentren unter reduzierenden Bedingungen war auch deswegen sehr überraschend, weil die umgekehrte Reaktion, die Alkylierung von Thiolaten zu Thioethern begünstigt

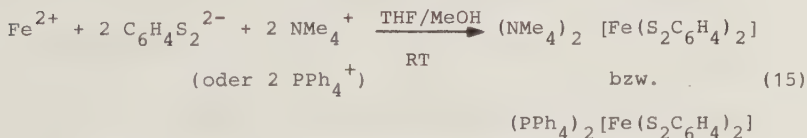
ist, wenn die Thiolate an elektronenreiche Metallzentren koordiniert sind. Sie kann dann sogar für die Synthese von Thioethern ausgenutzt werden, die sonst nur außerordentlich schwer oder gar nicht zugänglich sind: Dies wurde in dieser Arbeit bereits am Beispiel der bei RT ablaufenden Alkylierungen von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ mit α,ω -Dibromalkanen gezeigt; unter ebenso milden Bedingungen erfolgt mit Dibromethan die Alkylierung von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ zu $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{dttd}]^{[17]}$ oder des 1,4,7-Trithiaheptan(-2)-Liganden in $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{S})]^{2-}$ zum 1,4,7-Trithiacyclononan-Liganden [18].

2.5.1. Reduktive S-Desalkylierung von Fe-Thioether-thiolato-Komplexen mit LiBEt_3H und $\text{Na}/\text{NH}_3(1)$; Synthese von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ und $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

Das $14 e^-$ -Fragment $[\text{Fe}(\text{dttd})]$ bildet sich in THF aus FeCl_2 und Li_2dttd und verfügt über leicht zugängliche freie Koordinationsstellen. Dies zeigt die glatte Anlagerung von kleinen Molekülen wie CO , PMe_3 und N_2H_4 , bei der jeweils 6-fach koordinierte Komplexe gebildet werden [7]. Durch eine Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{dttd})]$ mit LiBEt_3H wurde nun erwartet, bei einer entsprechenden Anlagerung von Hydrid-Liganden, den Hydrid-Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2)\text{dttd}]^{2-}$ oder, im Fall einer reduktiven Eliminierung von Wasserstoff, den $\text{Fe}(\text{O})$ -Komplex $[\text{Fe}(\text{dttd})]^{2-}$ zu erhalten. Die Reaktion nach Gl. 14

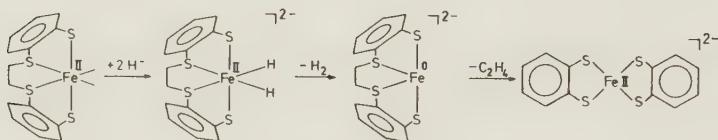


führt jedoch zur Spaltung des dtd-Liganden. Eine Fe-H-Spezies läßt sich nicht beobachten, vielmehr werden bereits bei -78 °C H₂ und C₂H₄ freigesetzt und gaschromatographisch identifiziert. Die volumetrisch verfolgte Gasentwicklung läuft bei -78 °C langsam, bei Raumtemperatur entsprechend rascher ab. Nach dem Ende der Gasentwicklung läßt sich das gebildete [Fe(S₂C₆H₄)₂]²⁻-Ion mit PPh₄Br als (PPh₄)₂[Fe(S₂C₆H₄)₂] in braunen Kristallen ausfällen, das analoge NMe₄-Salz fällt in sehr luftempfindlichen, ockerfarbenen Mikrokristallen an. Beide Salze können auch nach Gl. 15 direkt erhalten werden:



Die magnetischen Momente (Gouy-Waage, 295 K) für das PPh₄- bzw. NMe₄-Salz betragen μ_{eff} = 3,51 B.M. bzw. μ_{eff} = 3,59 B.M. und entsprechen dem μ_{eff} = 3,55 B.M. von (AsPh₄)₂[Fe(S₂C₆H₄)₂]^[8a]. In den drei Komplexen dürfte das Anion daher die gleiche planare Struktur aufweisen.

Der Mechanismus der Brückenspaltung ließ sich bislang noch nicht im Detail untersuchen. Diskutieren läßt sich jedoch aufgrund der bisherigen Befunde die Reaktionsfolge gemäß Schema 2:



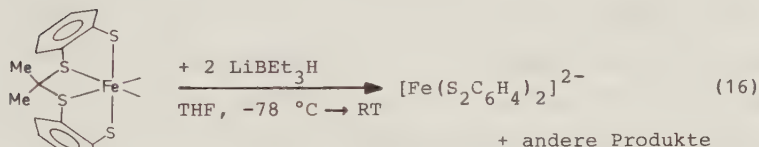
Schema 2. Vorschlag für den Abspaltungsmechanismus der C_2H_4 -Brücke aus $[Fe(dttd)]^{2-}$

Wahrscheinlich bildet sich primär ein $Fe(H)_2$ -Komplex, der unter reduktiver H_2 -Eliminierung zu dem $Fe(O)$ -Komplex $[Fe(dttd)]^{2-}$ abreagiert. In dieser Zwischenstufe kann dann durch intramolekularen Elektronentransfer vom Fe über die S-Atome auf die C_2H_4 -Brücke deren reduktive Abspaltung als C_2H_4 erfolgen. Da das freie $dttd^{2-}$ -Ion gegenüber $LiBEt_3H$ weitgehend stabil ist und bei der Reaktion nach Gl. 14 H_2 sowie C_2H_4 - und nicht C_2H_6 - freigesetzt werden, läßt sich ein direkter nukleophiler Angriff des BEt_3H^- -Ions auf die C-S-Bindungen der Brücke weitgehend ausschließen.

Der in Schema 2 vorgeschlagene Mechanismus läßt sich durch die Beobachtung ähnlicher Reaktionen an Komplexen mit analogen vierzähligen Schwefelliganden stützen. Zu Beginn der Untersuchungen ließ sich nicht ausschließen, daß

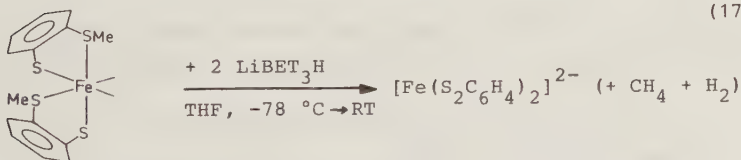
die Spaltung des dttd-Liganden durch die Deprotonierung einer CH-Bindung in der C₂H₄-Brücke eingeleitet wird. Solche Deprotonierungen von C₂H₄-Brücken werden z.B. bei der Reaktion von 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, diphos, mit starken Basen wie z.B. LiMe beobachtet [19]. Daher wurde auch der zu dttd²⁻ analoge Ligand [SC₆H₄S-CMe₂-SC₆H₄S]²⁻ eingesetzt, in dem die beiden 1,2-Benzoldithiolat-Reste durch eine CMe₂-Brücke verknüpft sind. Bei der Reaktion nach Gl.

16



wird jedoch eine ebenso glatte Desalkylierung beobachtet wie bei Gl. 17,

(17)



wo die Methylgruppen der zweizähligen o-Methylthiobenzolthiolato-Liganden abgespalten werden. Bei der Reaktion nach Gl. 17 wurden als gasförmige Produkte H₂ und CH₄ identifiziert. Da alle diese Reaktionen rasch und leicht erfolgen, hat es nicht mehr überrascht, auch bei der Reaktion nach Gl. 18



die Spaltung des dtttd-Liganden bzw. Bildung von $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ zu beobachten. Natrium in flüssigem Ammoniak spaltet freies dtttd^{2-} allerdings ebenfalls in $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ -Ionen; es muß daher offenbleiben, ob die Desalkylierung direkt durch Angriff an der C_2H_4 -Brücke oder über eine vorherige Reduktion des Fe(II)- zu einem Fe(O)-Zentrum erfolgt.

Das bei den Reaktionen nach Gl. 16 - 18 gebildete $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ -Ion läßt sich jeweils als PPh_4 -Salz isolieren und zusätzlich chemisch durch CO-Anlagerung zu $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ ($\nu_{\text{CO}} = 1995, 1942 \text{ cm}^{-1}$) sowie dessen nachfolgende Alkylierung mit 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ zu $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ [4] identifizieren.

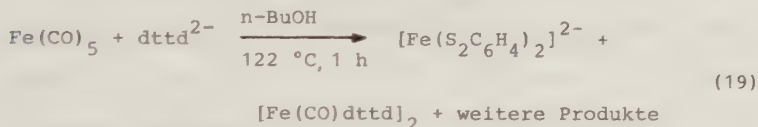
2.5.2. Versuche zur Koordination des dtttd-Liganden an

Fe(O)-Carbonyl-Komplexe; Synthese von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ und $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

Die bisher beschriebenen Versuche wiesen darauf hin, daß der dtttd-Ligand durch Koordination an Fe(O)-Zentren labilisiert und durch intramolekularen Elektronentransfer vom Eisen auf den Schwefelliganden gespalten wird. Trotzdem wurde noch nach anderen Wegen zu solchen $[\text{Fe}(\text{O})\text{dtttd}]^{2-}$ -Komplexen gesucht und deshalb dtttd^{2-} als Na^- bzw. NMe_4^-

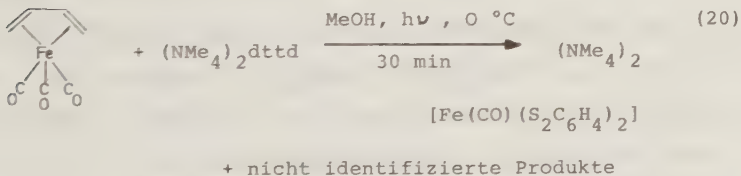
Salz mit Fe(O)-Carbonyl-Komplexen wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)]$ umgesetzt, um einen CO-stabilisierten Komplex wie z.B. $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dtttd}]^{2-}$ zu erhalten.

Bei der Umsetzung nach Gl. 19:



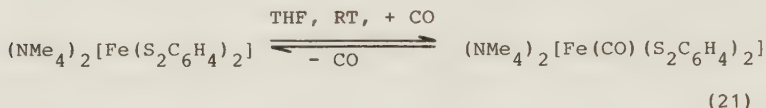
wird erst beim Erhitzen eine Reaktion beobachtet. Neben wenig (ca. 7%) $[\text{Fe}(\text{CO})\text{dtttd}]_2^{[4]}$, das aus der Lösung ausfällt und IR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch identifiziert wurde, entsteht jedoch hauptsächlich (86%) wieder $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$, das als $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ isoliert wurde.

Bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)]$ mit $(\text{NMe}_4)_2\text{dtttd}$ in siedendem MeOH wird auch nach 4 h noch keine Reaktion beobachtet. Bei UV-Bestrahlung tritt aber nach Gl. 20 bereits bei 0 °C eine Reaktion ein, die ebenfalls zur Spaltung des dtttd-Liganden führt:



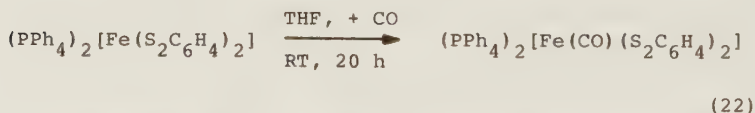
Aus der zunächst klaren dunkelbraunen Lösung fallen dabei blauschwarze Kristalle aus, die als $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ identifiziert wurden. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ spaltet

leicht CO ab und ließ sich bei der Umsetzung nach Gl. 20 nicht elementaranalytisch rein erhalten. Es bildet sich auch, wenn man das schwerlösliche $(\text{NMe}_4)_2 [\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ in THF suspendiert und nach Gl. 21 umsetzt:



Die ockerfarbenen Kristalle des Ausgangsproduktes wandeln sich dabei in blaugrüne Mikrokristalle des CO-Komplexes um, der anhand seiner ν_{CO} -Bande bei 1845 cm^{-1} im IR-Spektrum identifiziert wird. Während sich aus $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ und CO in homogener Phase das $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ -Ion bildet, entsteht hier - in heterogener Phase - also nur der Monocarbonylkomplex.

Stabiler bezüglich der CO-Abspaltung ist das entsprechende PPh_4 -Salz. Man erhält es analysenrein in dunkelbraunen Mikrokristallen nach Gl. 22,



wenn man durch eine THF-Suspension von $(\text{PPh}_4)_2 [\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ 20 h CO leitet. $(\text{PPh}_4)_2 [\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ läßt sich im Vakuum unzersetzt trocknen, ist in THF und CH_2Cl_2 praktisch unlöslich und selbst in DMSO nur mäßig löslich.

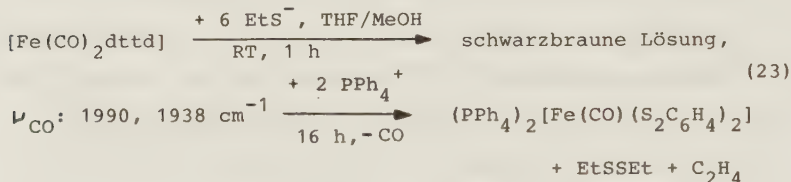
Ungeklärt ist bislang, ob das Anion dieses Salzes einkernig oder über Thiolato-S-Atome verbrückt zweikernig, also als

$[\{\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\}_2]^{4-}$ -Ion vorliegt. Eine zweikernige Struktur läßt sich eventuell aus den IR-Spektren schließen, die beim Auflösen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ in DMSO beobachtet werden: In KBr weist $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ im ν_{CO} -Bereich eine scharfe ν_{CO} -Bande bei 1870 cm^{-1} auf. In DMSO wird ebenfalls zunächst eine ν_{CO} -Bande bei der gleichen Frequenz beobachtet, die jedoch allmählich verschwindet und durch eine neue ν_{CO} -Bande bei 1853 cm^{-1} ersetzt wird. Sie läßt sich dem DMSO-Solvat $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{DMSO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ zuordnen, denn beim Ausfällen des Salzes durch Zugabe von MeOH zur DMSO-Lösung erhält man $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ mit der ν_{CO} -Bande (in KBr) bei 1870 cm^{-1} zurück. Längeres Einleiten von CO in DMSO-Lösungen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ ergibt in jedem Fall das ν_{CO} -Spektrum von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ mit Banden bei 1998 sowie 1960 cm^{-1} .

2.5.3. S-Desalkylierung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ durch LiSEt

Auch die Koordination von dttd^{2-} an $\text{Fe}(\text{O})$ -Zentren führt also unter S-Desalkylierung zur Abspaltung der C_2H_4 -Brücke. Andererseits erweist sich diese Brücke bei einer Reihe von Reaktionen als durchaus stabil und sie bleibt sogar bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ mit dem starken Nukleophil LiPh intakt; man erhält bei dieser Reaktion das Anion $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Ph}(\text{dttd}')]^-$ in dem der vierzähnnige Ligand nur noch dreizähnnig wirkt^[7]. Es war daher überraschend, daß bei der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ mit dem Nukleophil LiSEt keine

analoge Addition unter Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SEt}(\text{dttd}')]]$, sondern die Abspaltung der C_2H_4 -Brücke erfolgt. Ein vollständiger Reaktionsablauf läßt sich dabei erzielen, wenn man gemäß Gl. 23 einen Überschuß von LiSEt einsetzt (vgl. Abb. 3a - c):



Die tiefrote Farbe der Lösung verändert sich dabei innerhalb von 1 h nach schwarzbraun und IR-spektroskopisch werden zwei ν_{CO} -Banden bei 1990 und 1938 cm^{-1} beobachtet. Ihre Lage weist auf die Bildung eines dianionischen $\text{Fe}(\text{CO})_2^-$ -Komplexes hin, der jedoch nicht $[\text{Fe}(\text{CO})_2 (\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ sein kann, weil bei Zugabe von PPh_4Br kein $(\text{PPh}_4)_2 [\text{Fe}(\text{CO})_2 (\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ ausfällt. Vielmehr scheiden sich langsam innerhalb von etwa 16 h die dunkelbraunen Kristalle von $(\text{PPh}_4)_2 [\text{Fe}(\text{CO}) (\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ ab (vgl. Abb. 3d). In der Reaktionslösung läßt sich außerdem gaschromatographisch Ethylen nachweisen. Bei der Abkondensation aller flüchtigen Bestandteile (20 °C, Ölpumpenvakuum) erhält man einen Rückstand, der aus $(\text{PPh}_4)_2 [\text{Fe}(\text{CO}) (\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, LiBr sowie einem viskosen Öl besteht. Letzteres wurde mit CCl_4 abgetrennt, durch Kugelrohrdestillation gereinigt und ^1H -NMR- sowie massenspektrometrisch als Diethyldisulfid, EtSSEt , identifiziert.

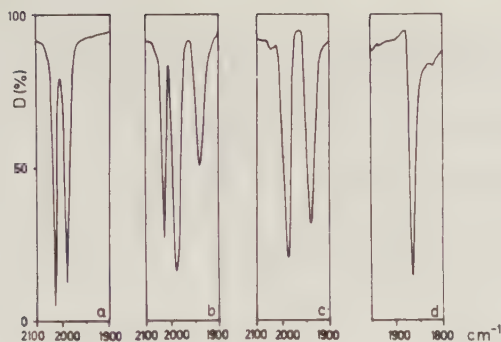
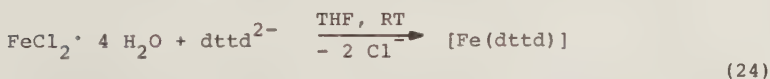


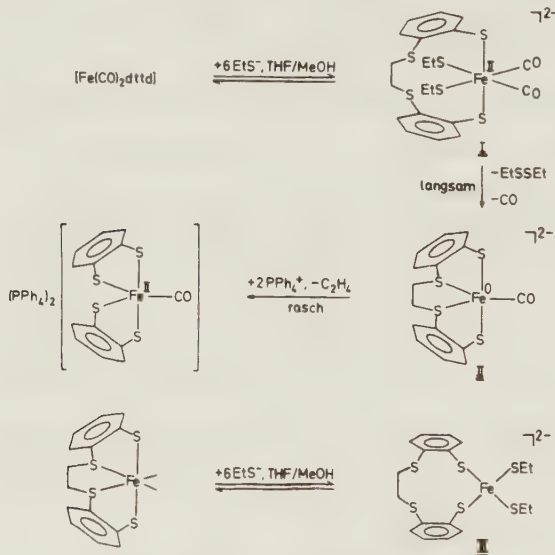
Abb. 3: ν_{CO} -Bereich der IR-Spektren von a) $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ in THF, b) nach Zugabe einer stöchiometrischen Menge LiSEt und c) nach Zugabe eines 6-fachen LiSEt-Überschusses, d) $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ in KBr

Die mit der Bildung der Benzoldithiolato-Liganden verknüpfte Bildung von EtSSEt legt nahe, eine Reduktion von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ durch EtS^- anzunehmen. Deshalb wurde erwartet, daß auch bei der Umsetzung nach Gl. 24



eine Spaltung des dttd-Liganden unter Oxidation von EtS^- eintreten würde. Eine solche Reaktion ließ sich aber nicht beobachten. Nach 20 h Reaktionszeit war kein 1,2-Benzoldithiolato-Komplex nachweisbar, beim Aufarbeiten der Lösung wurde vielmehr unverändertes dttd-H_2 zurückerhalten.

Das unterschiedliche Verhalten von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ bzw. $[\text{Fe}(\text{dtttd})]$ gegenüber LiSEt ist schwierig zu erklären; offensichtlich können bereits geringe Änderungen am Metall-Ligand System entscheidend für die Spaltung bzw. den Erhalt der vierzähligen Liganden sein. Ein Versuch der Deutung ist in Schema 3 skizziert.



Schema 3: Deutung des unterschiedlichen Reaktionsverlaufs bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ bzw. $[\text{Fe}(\text{dtttd})]$ mit LiSEt

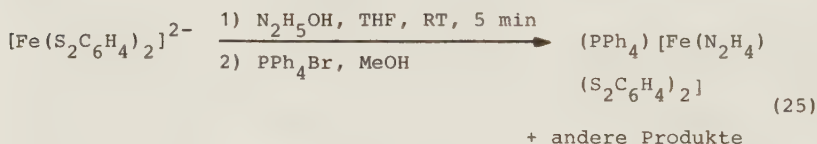
Danach reagiert $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ mit EtS^- in einer Gleichgewichtsreaktion unter Spaltung von Fe-S(Thioether) -Bindungen zu dem Dianion I . Oxidation der beiden EtS -Liganden zu EtSSEt mit gleichzeitiger Reduktion des Fe-Zentrums ,

Rückkoordination der beiden Thioether-S-Atome des dttd-Liganden sowie die Abspaltung eines CO-Liganden führen zu dem fünffachkoordinierten, edelgaskonfigurierten $\text{Fe}(\text{O})$ -Komplex II, aus dem in einer weiteren Redoxreaktion die C_2H_4 -Brücke rasch abgespalten wird. Auch für $[\text{Fe}(\text{dttd})]$ läßt sich eine Reaktion mit EtS^- diskutieren, bei der unter Spaltung von Fe-S(Thioether)-Bindungen möglicherweise der Tetrathiolato-Fe(II)-Komplex III entsteht, der entweder planar wie $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ [8] oder tetraedisch wie $[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_5)_4]^{2-}$ [20] gebaut sein sollte. Der Grund dafür, daß in I ein Elektronentransfer von den EtS-Liganden auf das Fe(II)-Zentrum erfolgt, in III jedoch nicht, ist dann auf die zusätzliche Anwesenheit von CO-Liganden in I zurückzuführen. Sie dürften bewirken, daß das Fe(II)-Zentrum von I verglichen mit dem von III relativ elektronenärmer ist und zugleich die intermediär gebildete Fe(O)-Zwischenstufe II stabilisieren. Diese Begründung wird dadurch gestützt, daß die Eliminierung koordinierter Thiolatliganden als Disulfid bei gleichzeitiger $2 e^-$ -Reduktion des Metalls bislang nur an elektronenarmen Metallzentren wie Mo(IV), Mo(V) oder W(VI) beobachtet worden ist [21].

2.6. Synthese von $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ und $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}(\text{NH}_3)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

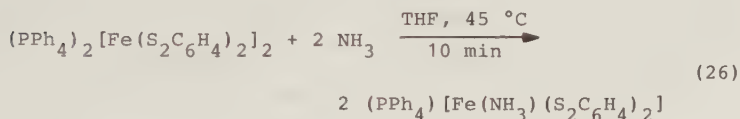
Die Beobachtung, daß eine THF-Suspension des $14 e^-$ -Komplexes $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ mit CO zu $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

reagiert, das durch die großen PPh_4 -Kationen offensichtlich stark stabilisiert ist, war der Anlaß, zu untersuchen, ob $(\text{PPh}_4)_2 [\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ in THF auch mit anderen kleinen Molekülen wie $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{NH}_3, \text{N}_2\text{H}_4, \text{N}_2$ und C_2H_4 zu PPh_4 -stabilisierten Addukten wie $(\text{PPh}_4)_2 [\text{Fe}(\text{L})_{1,2}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ reagiert. In allen Versuchen wurde jedoch unverändertes $(\text{PPh}_4)_2 [\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ zurückerhalten. Ebenso wenig gelang es, NH_3 oder PMe_3 in Lösung an das $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ -Ion zu koordinieren und anschließend mit PPh_4^+ ein NH_3^- bzw. PMe_3 -Addukt auszufällen. Im Gegensatz dazu reagiert $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ mit $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ sofort unter Oxidation der Fe(II)^- zu Fe(III) -Zentren nach Gl. 25:



Bei der Reaktion fallen rotbraune, paramagnetische Kristalle aus, die elementaranalytisch und IR-spektroskopisch als $(\text{PPh}_4) [\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ identifiziert wurden und ein μ_{eff} von 4,65 B.M. (295 K) aufweisen. Die ν_{NH} -Banden liegen bei 3280, 3250 und 3160 cm^{-1} . Das NBu_4 -Salz wurde bereits auf einem anderen Weg erhalten [22]. Ebenso bekannt sind ähnliche Fe(III) -Komplexe mit Derivaten des o-Benzoldithiolats (-2) wie Toluol-3,4-dithiolat(-2) und NO oder Phosphinen als Liganden, z.B. $(\text{NBu}_4) [\text{Fe}(\text{PET}_3)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)_2]^{[23]}$ und $(\text{PPh}_4) [\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)_2]^{[24]}$, die durch große Kationen stabilisiert sind.

Die Koordination von NH_3 an ein solches Fe(III) -Zentrum ist jedoch bisher nicht beschrieben worden. Deshalb wurden THF-Suspensionen der zweikernigen Fe(III) -Komplexe $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$ und $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$, die durch Luftoxidation aus den Fe(II) -Salzen leicht zugänglich sind, mit NH_3 umgesetzt. Während $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$ nicht mit NH_3 reagiert, setzt sich das PPh_4 -Salz mit NH_3 bei 45 °C nach Gl. 26 um:



Die grauschwarzen Mikrokristalle der Ausgangsverbindung wandeln sich innerhalb weniger Minuten in dunkelrotes, kristallines $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}(\text{NH}_3)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ um. Der Komplex ist paramagnetisch, besitzt ein μ_{eff} von 4,60 B.M. (295 K) und zeigt im IR(KBr) -Spektrum drei ν_{NH} -Banden bei 3360, 3320 und 3230 cm^{-1} .

2.7. Ausgewählte spektroskopische Daten der Fe(II) - und Fe(III) -Komplexe mit o-Benzoldithiolato-Liganden

Die IR(KBr) -Spektren der Komplexe zeigen die intensiven Absorptionen der NMe_4 - bzw. PPh_4 -Kationen und eine typische Bande für o-disubstituiertes Benzol bei 750 cm^{-1} . Weitere charakteristische IR- sowie die ^1H -NMR und die magnetischen Daten sind in Tab. III zusammengestellt. Die gemessenen magnetischen Momente für die paramagnetischen Fe(II) - und

Tab. III Ausgewählte spektroskopische Daten der Fe-o-Benzoldithiolato-Komplexe

Komplex	IR [cm ⁻¹] a	¹ H-NMR [ppm] rel. TMS b	mag. Moment μ _{eff} [B.M.] c
(PPh ₄) ₂ [Fe(S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	-	7,5 (m, 48, arom.H)	3,51
(NMe ₄) ₂ [Fe(S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	-	-	3,59
(PPh ₄) ₂ [Fe(CO)(S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	ν _{CO} 1870	7,6 (m, 48, arom.H)	dia.
(NMe ₄) ₂ [Fe(CO)(S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	ν _{CO} 1845	-	dia.
(PPh ₄) ₂ [Fe(CO) ₂ (S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	ν _{CO} 1966 1906	7,6 (m, 48, arom.H)	dia.
(PPh ₄) [Fe(N ₂ H ₄)(S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	ν _{NH} 3280 3250 3160	-	4,65
(PPh ₄) [Fe(NH ₃)(S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	ν _{NH} 3360 3320 3230	-	4,60

a KBr, b DMSO-d₆, c 295 K; m = Multiplett

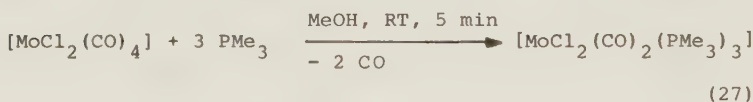
Fe(III)-Komplexe von rund 3,5 bzw. 4,6 B.M. entsprechen zwei bzw. drei ungepaarten Elektronen, deren spin-only Werte durch Bahnmomentbeiträge vergrößert sind.

2.8. Substitutions- und S-Desalkylierungsreaktionen bei der Koordination von Thioether-thiolato-Liganden an Mo(II)-Zentren

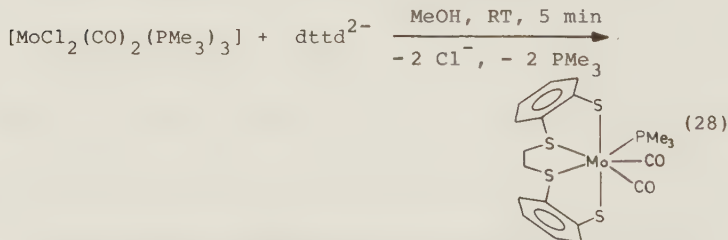
Neben Fe-S- sind auch Mo-S-Zentren Bestandteil vieler redoxaktiver Enzyme wie z.B. Xanthindehydrogenase, Sulfitoxidase und Nitrogenase [25]. Deshalb, und weil sich gezeigt hatte, daß die Stabilität und die Reaktivität der $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ -Komplexe unerwartet stark von der Länge der $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken beeinflußt wird, sollten die Koordinationseigenschaften der Liganden $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ auch gegenüber Mo(II)-Zentren untersucht werden. Als Mo-Ausgangsverbindungen wurden die PMe_3 -Komplexe $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ sowie $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ [26] eingesetzt weil PMe_3 als Koligand einerseits häufig Metall- N_2 -Bindungen stabilisiert und andererseits auch gute Austrittseigenschaften aufweisen kann [27]. Bei diesen Umsetzungen zeigte sich, daß die Thioether-thiol-Liganden in Abhängigkeit von der Alkylbrücke, der Mo(II)-Ausgangsverbindung und den Reaktionsbedingungen auch an Mo(II)-Zentren desalkyliert werden können.

2.8.1. Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dtt}]$ und Redox-S-Desalkylierung zu $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

$[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ wurde kürzlich erstmals von E.Carmona et al. aus $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ und CO erhalten^[28]. In dieser Arbeit zeigte sich bei der Suche nach geeigneten Mo(II)-Ausgangsverbindungen, daß dieser Komplex in einer wesentlich bequemerem Synthese nach Gl. 27 erhalten werden kann, bei der er sofort praktisch rein anfällt:



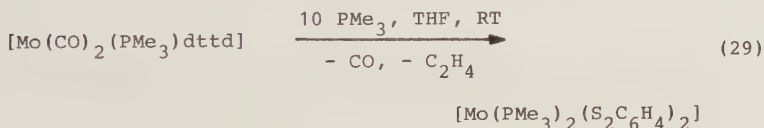
Die gelbe MeOH-Lösung von $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ reagiert mit Na_2dtt rasch gemäß Gl. 28



zu reinem $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dtt}]$, das innerhalb weniger Minuten in orangeroten Kristallen ausfällt. $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dtt}]$ ist gut löslich in THF, CH_2Cl_2 und Toluol, jedoch schwerlöslich in MeOH, Ether und Hexan. $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dtt}]$ bildet sich auch aus $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtt}]$ und PMe_3 , ist in diesem Fall jedoch - wahrscheinlich durch Spuren von Mo(IV)-Nebenprodukten - schwarzgrün gefärbt^[6] und zeigt im UV-VIS-

Spektrum eine zusätzliche Absorption bei 16860 cm^{-1} (s. Tab. IV).

Wegen der oben erwähnten Eigenschaft von PMe_3 , in niederwertigen Metallkomplexen als Koligand Metall- N_2 -Bindungen zu stabilisieren, wurde versucht, die Mo-Schwefel-ligand-CO-Komplexe zuerst in PMe_3 -Komplexe zu überführen, um in diesen anschließend PMe_3 durch N_2 zu substituieren. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine Suspension von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dttd}]$ in MeOH, worin es sich geringfügig löst, bei RT mit PMe_3 gerührt. Auch mit einem großen Überschuß von PMe_3 ließ sich jedoch im Verlaufe von mehreren Tagen keinerlei Reaktion beobachten. Bei homogener Reaktionsführung in THF nach Gl. 29 hingegen,



kann IR-spektroskopisch im Verlauf von etwa einer Woche eine langsame Intensitätsabnahme der ν_{CO} -Banden des Ausgangskomplexes bei 1936 und 1858 cm^{-1} und das Auftreten einer schwachen ν_{CO} -Bande bei 1814 cm^{-1} verfolgt werden (vgl. Abb. 4).

Gleichzeitig scheiden sich aus der Lösung orange Mikrokristalle ab, die elementaranalytisch und spektroskopisch als der Mo(IV)-Komplex $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ charakterisiert werden. Die schwache ν_{CO} -Bande bei 1814 cm^{-1} läßt sich

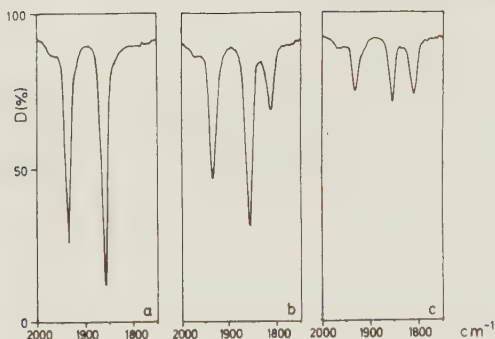


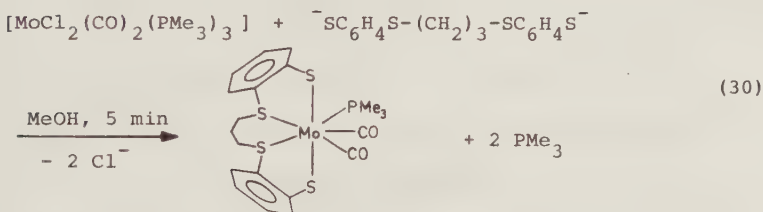
Abb. 4: ν_{CO} -Bereich der IR-Spektren von a) $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dttd}]$ in THF, b) nach Zugabe eines 10-fachen PMe_3 -Überschusses und 1 d Rühren bei RT, c) nach 6 d Rühren bei RT

mit der intermediären Bildung von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{dttd}]$ vereinbaren, das jedoch nicht isoliert werden konnte. Vermutlich ist der dttd-Ligand bei der Koordination an das $\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ -Zentrum so labilisiert, daß er in der Redoxreaktion nach Gl. 29 unter Verlust der C_2H_4 -Brücke zu o-Benzoldithiolato-Liganden abreagiert. $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ ist auch das einzige Produkt, wenn $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dttd}]$ in siedendem MeOH oder THF bzw. in Toluol bei 60 °C mit PMe_3 umgesetzt wird; es ist praktisch unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, erweist sich auf der Gouy-Waage als diamagnetisch und liefert im FD-Massenspektrum bei $m/e = 530$ (^{98}Mo) das Molekülion $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$, was darauf hinweist, daß es wie die überwiegende Zahl anderer Mo(IV)-Komplexe einkernig ist [29].

2.8.2. Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$
($n = 1, 3, 4$)

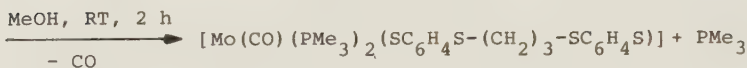
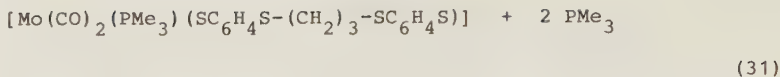
Es gelang also nicht, mit dem dttd-Liganden einen Mo(II)-Komplex mit dem $\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ -Fragment zu erhalten. Bequem zugänglich sind solche Komplexe jedoch, wenn man die Na-Salze der analogen vierzähligen Schwefelliganden $[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]^{2-}$ mit $n = 1, 3$ oder 4 mit $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ in MeOH bei RT umsetzt.

Im Fall des Liganden mit $n = 3$ bildet sich nach Gl. 30

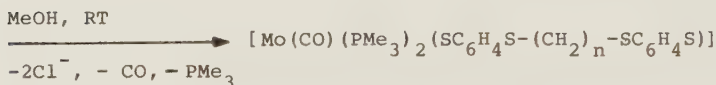
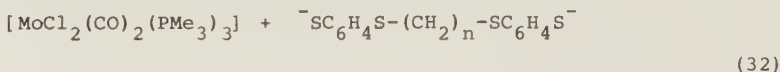


zunächst in einer schnellen Reaktion orangefarbenes $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$, das aus der Reaktionslösung ausfällt und sich bei raschem Aufarbeiten isolieren sowie charakterisieren läßt (s. Tab. IV, V).

Wenn man den isolierten Dicarbonylkomplex mit PMe_3 umsetzt oder die nach Gl. 30 gebildete MeOH-Suspension gemäß Gl. 31 einfach weiterrührt, erhält man eine tiefrote Lösung, aus der beim Einengen und Kühlen auf -35°C der Monocarbonylkomplex analysenrein in violetten Kristallen ausfällt (spektroskopische Daten s. Tab. IV, V).



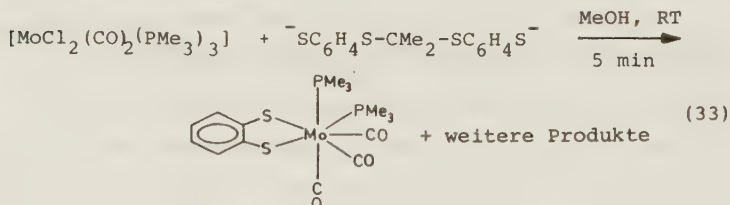
Wenn die vierzähligen Liganden mit $n = 1$ oder 4 nach Gl. 32 umgesetzt werden



lassen sich IR-spektroskopisch ebenfalls $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)-$ Stufen beobachten. Diese können jedoch nicht isoliert werden, da sie zu rasch zu den $\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ -Komplexen weiterreagieren, die innerhalb von 30 min ($n = 1$) bzw. 1 min ($n = 4$) aus den MeOH-Lösungen ausfallen.

Die neuen Komplexe wurden elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert. Ausgewählte Daten sind in den Tab. IV (UV-VIS) und V (IR, $^1\text{H-NMR}$, MS) zusammengestellt. In Abhängigkeit von der Länge der Alkylbrücke n bilden sich also aus $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ und $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ entweder die $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_1-$ oder $\text{Mo}(\text{CO})_1(\text{PMe}_3)_2$ -Komplexe. Dafür dürften in erster Linie sterische Faktoren verantwortlich sein. Nimmt man für die siebenfach koordinierten Komplexe eine pentagonal-bipyramidale Struktur (s. Abb. 5)

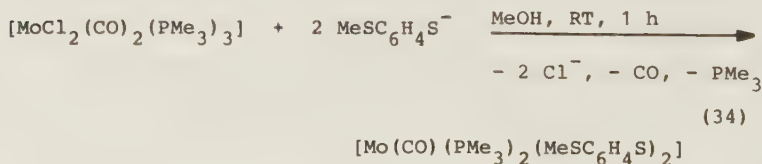
ses Liganden in MeOH zu einer gelben MeOH-Suspension von $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$,



so erhält man sofort eine dunkelrote Lösung, aus der sich nach wenigen Minuten der o-Benzoldithiolato-Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ abscheidet, der elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert wurde (s. Tab. V). Entgegen den ursprünglichen Erwartungen bewirken die Methylsubstituenten an der C_1 -Brücke offensichtlich keine Stabilisierung, sondern vielmehr eine Labilisierung des vierzähligen Liganden, so daß er selbst unter den milden Reaktionsbedingungen von Gl. 33 desalkyliert wird.

2.8.4. . Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{MeSC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$

Wenn man $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ statt mit einem vierzähligen mit dem zweizähligen Thioether-thiolat-Ligandensalz $\text{MeSC}_6\text{H}_4\text{SNa}$ umsetzt, so bildet sich nach Gl. 34

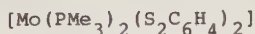
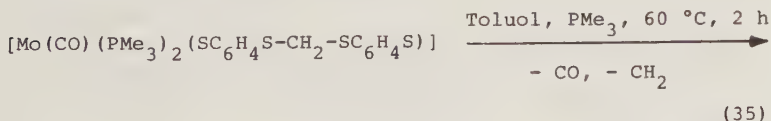


braunes, kristallines $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{MeSC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$, das aus der MeOH-Lösung ausfällt. Der Komplex ist gut löslich in THF, CH_2Cl_2 und Aceton, mäßig löslich in MeOH und Et_2O und unlöslich in Hexan. Das ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 zeigt drei Signale bei 7,5 (m, arom.H), 2,5 (s, SCH_3) und 1,3 (s, PCH_3) ppm, die auf äquivalente Methyl-S-Gruppen und eine cis-Anordnung der PMe_3 -Liganden hinweisen. Im FD-Massenspektrum beobachtet man den Molekülpeak bei $m/e = 588$ (^{98}Mo) und im IR(KBr)-Spektrum eine scharfe, intensive ν_{CO} -Bande bei 1803 cm^{-1} . Die UV-VIS-spektroskopischen Daten enthält Tab. IV.

2.8.5. Versuche zur Synthese von $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ -Komplexen; Synthese von $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

Es gelang weder thermisch noch photochemisch, auch noch den letzten CO-Liganden in $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ durch PMe_3 zu substituieren, um so $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3$ -Komplexe zu erhalten.

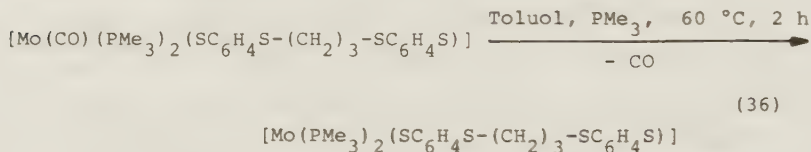
Beim Erhitzen des Komplexes mit $n = 1$ in Gegenwart eines Überschusses von PMe_3 nach Gl. 35



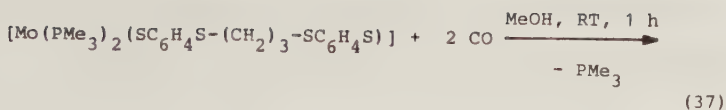
wird CO, gleichzeitig aber auch die CH_2 -Brücke unter Bildung des Mo(IV)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ eliminiert.

Thermisch stabiler ist die Alkylbrücke in dem Komplex mit $n = 3$.

Nach Gl. 36

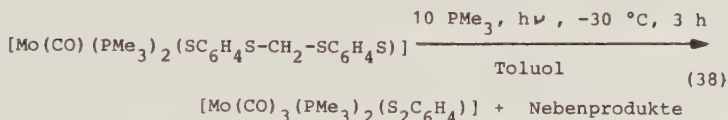


wird nur CO abgespalten, die Oxidationsstufe des Mo-Zentrums und die Alkylbrücke bleiben erhalten, ein dritter PMe_3 -Ligand wird jedoch nicht koordiniert. Aus der Lösung fallen schon bei 60°C braune Mikrokristalle aus, die spektroskopisch als $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ charakterisiert wurden (Tab. IV, V), sich auf diesem Weg aber nicht analysenrein erhalten ließen. Dies gelingt jedoch bei der unten beschriebenen Reaktion nach Gl. 41. Daß sich an die potentiell verfügbare siebte Koordinationsstelle in dem 16 e^- -Komplex $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ kein dritter PMe_3 -Ligand koordinieren läßt, dürfte auf sterische Gründe zurückzuführen sein. Diese Annahme läßt sich durch die Beobachtung stützen, daß eine Suspension des Komplexes in MeOH mit CO reagiert, wobei nach Gl. 37 allerdings gleichzeitig Substitution eines PMe_3 -Liganden eintritt:



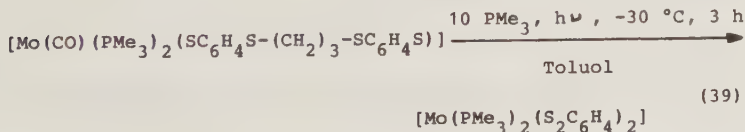
Auch photochemisch ließen sich die $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ -Komplexe nicht in die entsprechenden $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3$ -Komplexe überführen. UV-Bestrahlung führt bei $n = 1$ wie $n = 3$ zur Abspaltung der $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken.

Bestrahlt man nach Gl. 38



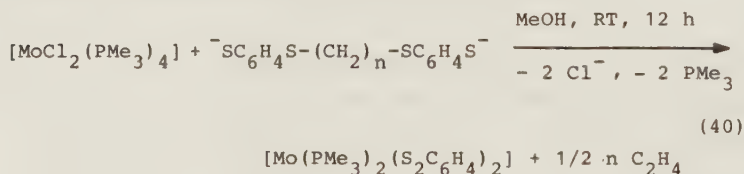
die rote Toluol-Lösung von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$, so verfärbt sie sich tiefviolett. Im IR-Spektrum verschwindet die ν_{CO} -Bande des Ausgangskomplexes bei 1820 cm^{-1} und gleichzeitig entstehen die ν_{CO} -Banden des $\text{Mo}(\text{II})$ -Komplexes $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ bei 1918 und 1836 cm^{-1} . $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ läßt sich anschließend in ca. 70% Ausbeute aus der tiefviolettten Lösung isolieren.

Bei der Bestrahlung von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ nach Gl. 39

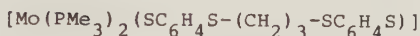
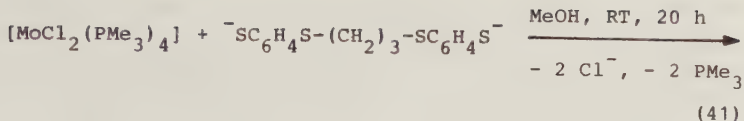


wird dagegen nur das Verschwinden der ν_{CO} -Banden des Ausgangskomplexes beobachtet. Die ursprünglich ebenfalls tiefrote Toluol-Lösung verfärbt sich nach schwarzbraun und der schwerlösliche Mo(IV)-Komplex $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ scheidet sich als amorphes, braunes Pulver ab. Dieselben Ergebnisse erhält man, wenn bei den Reaktionen nach Gl. 38 bzw. 39 auf die Zugabe von PMe_3 verzichtet und unter N_2 bestrahlt wird.

Da sich auf diesen Wegen die gesuchten $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3$ -Komplexe nicht erhalten ließen, wurden die Na-Salze der vierzähligen Schwefelliganden auch mit $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ umgesetzt. Bei der Reaktion nach Gl. 40 ($n = 1, 2$)



sind die Ligandensalze in MeOH vollständig gelöst, während ein Teil des gelben $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ zunächst ungelöst suspendiert bleibt. Innerhalb von 12 h reagiert es jedoch unter Oxidation zu dem Mo(IV)-Komplex $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ vollständig ab, gleichzeitig werden die Alkylbrücken eliminiert und bilden C_2H_4 , das gaschromatographisch nachgewiesen wurde. Ganz entsprechend unter Abspaltung der CMe_2 -Gruppe reagiert auch $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$. Stabil ist jedoch die $(\text{CH}_2)_3$ -Brücke bei der Umsetzung nach Gl. 41,



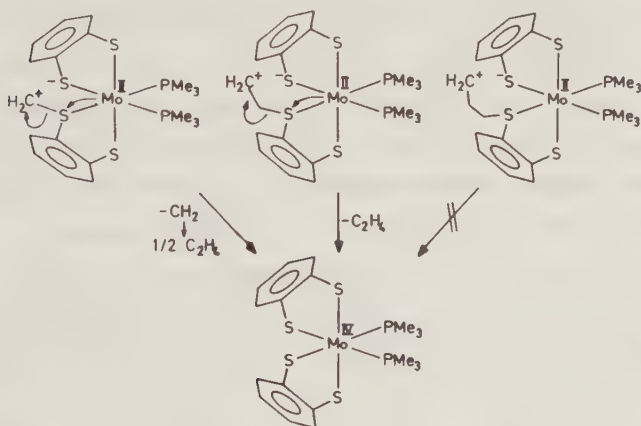
bei der schokoladenbraunes, kristallines $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ in reiner Form erhalten wird. Es ist gut löslich in THF und CH_2Cl_2 , unlöslich in MeOH, Ether und Hexan und wurde elementaranalytisch sowie spektroskopisch (Tab. IV, V) charakterisiert. Im FD-Massenspektrum werden nur die Fragmentionen $[\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6]$ und $[\text{M}^+ - \text{PMe}_3]$ gefunden; durch osmometrische Molmassenbestimmung in CH_2Cl_2 wurde abgesichert, daß der Komplex in Lösung einkernig vorliegt.

Die beschriebenen Reaktionen der mehrzähligen Thioetherthiolat-Liganden werden also nicht nur an Fe(0)- und Fe(II)-sondern auch an Mo(II)-Zentren in komplizierter Weise von scheinbar kleinen Änderungen des Metallzentrums bzw. des Liganden stark beeinflußt. So liefert $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ mit $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ ($n = 1-4$) die $[\text{Mo}(\text{CO})_x(\text{PMe}_3)_y(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ -Komplexe ($x + y = 3$), wobei x und y von n abhängen. Ebenfalls von n wird die thermische Stabilität der $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken in diesen Komplexen beeinflußt: Bei 60 °C in Toluol wird bei $n = 1$ und 2 die $(\text{CH}_2)_n$ -Brücke unter Bildung des Mo(IV)-o-Benzoldithiolato-Komplexes

$[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ abgespalten, bei $n = 3$ dagegen bleibt sie erhalten und man isoliert $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$. Bereits bei RT wird $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ von $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ rasch unter Bildung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ desalkyliert. Mit $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ reagieren sowohl $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ wie auch $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ ($n = 1, 2$) unter Desalkylierung zu $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, bei $n = 3$ jedoch wird unter Erhalt der Brücke $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ gebildet. Die UV-Bestrahlung von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 1, 3$) in Gegenwart von PMe_3 ergibt keine $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3$ -Komplexe, sondern unter Abspaltung der Brücken bei $n = 1$ $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ und bei $n = 3$ $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$. Bei dem Versuch eine Systematik in diese Ergebnisse zu bringen, läßt sich zweierlei feststellen:

- 1) Die beobachteten S-Desalkylierungen laufen üblicherweise unter Oxidation des Metallzentrums ab. Die Oxidation erfolgt offensichtlich umso leichter, je elektronenreicher das Mo-Zentrum ist: Während bei $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ überwiegend Substitutionsreaktionen beobachtet werden, geht das elektronenreichere $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ hauptsächlich Substitutions-Redoxreaktionen unter S-Desalkylierung und Oxidation von Mo(II) zu Mo(IV) ein.
- 2) Die Beobachtung, daß $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ bereits mit $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ unter Brückenspaltung reagiert, andererseits aber $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ bei der Umsetzung

mit $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ intakt bleibt, zeigt jedoch, daß auch die Alkylbrücken maßgeblich für den Reaktionsablauf sind. Als Erklärung dafür läßt sich die reversible heterolytische Spaltung einer C-S-Bindung im ersten Reaktionsschritt diskutieren (s. Schema 4). Die gebildete Zwischenstufe kann dann im Fall der Komplexe mit $n = 1$ oder 2 direkt unter Eliminierung von CH_2 bzw. C_2H_4 zu $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ weiterreagieren.



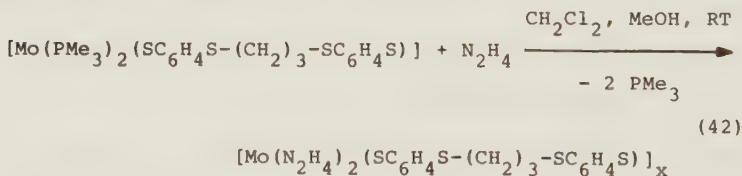
Schema 4: Redox-S-Desalkylierung über eine Carbokation-Zwischenstufe

Für $n = 3$ dürfte dieser zweite Reaktionsschritt energetisch sehr ungünstig sein, weil entweder ein Ringschluß unter Eliminierung von Cyclopropan oder eine konzertierte Elektronen- und H-Verschiebung unter Eliminierung von Propen erforderlich wäre. Eine Carbokation-Zwischenstufe würde auch die besonde-

re Labilität des CMe_2 -verbrückten Liganden erklären, da die Methylgruppen das im ersten Reaktionsschritt gebildete Carbokation stabilisieren. Verwandte Mechanismen mit der Beteiligung von Carbokationen wurden bereits verschiedentlich für die C-S Bindungsspaltungen koordinierter Thiolatliganden verantwortlich gemacht, die in der Regel jedoch an Metallzentren in hohen Oxidationsstufen wie Mo(V) oder W(VI) ablaufen [2a].

2.8.6. Versuche zur Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

Die Reaktion von $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ mit CO nach Gl. 37 zeigt, daß die freie Koordinationsstelle in diesem Komplex zumindest für kleine Moleküle noch zugänglich ist. $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ reagiert jedoch mit N_2H_4 nicht zum Hydrazinkomplex $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$, der als potentielle Ausgangsverbindung für einen N_2 -Komplex von Interesse wäre. Bei der Reaktion gemäß Gl. 42



scheidet sich ein graugrünes Pulver aus der Reaktionslösung ab, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nahe-

zu unlöslich ist und deshalb nur durch das Festkörper-IR-Spektrum und elementaranalytisch charakterisiert werden konnte. Das IR-Spektrum zeigt das Muster des Schwefel-liganden, ν_{NH} -Banden bei 3310, 3270, 3230, 3150 und 3080 cm^{-1} und δ_{NH} -Absorptionen bei 1605 und 1590 cm^{-1} , jedoch keine ν_{PCH_3} -Bande bei 950 cm^{-1} von PMe_3 -Liganden, die offensichtlich vollständig abgespalten worden sind. Diese Befunde und die Werte der Elementaranalysen lassen sich am ehesten mit einem Komplex der Formel $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ vereinbaren. Auf eine weitergehende Untersuchung der Substanz wurde aufgrund der Schwerlöslichkeit verzichtet.

2.8.7. Ausgewählte spektroskopische Daten der Mo-Schwefelkomplexe

Die intensive Farbe der Mo-Komplexe mit den zwei- und vierzähligen Thioether-thiolat-Liganden war der Grund, diese Verbindungen auch UV-VIS-spektroskopisch zu vermessen. Die Ergebnisse sind in Tab. IV zusammengefaßt. Die intensiven Absorptionen in den relativ ähnlichen Spektren weisen auf einen geringen Einfluß der Alkylsubstituenten an den Thioetherdonoratomen auf die Elektronenstruktur hin und lassen sich $\text{S} \rightarrow \text{Mo}$ charge-transfer-Übergängen zuordnen [30].

Tab. IV UV-VIS-Spektren der Mo-Komplexe mit zwei- bzw. vierzähligen Thioether-thiolato-Liganden

Komplex	$\nu_{\max} [\text{cm}^{-1}]$	$\epsilon [\text{l}/\text{cm} \cdot \text{mol}]$
$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{dttd}]^a$	22730 (2590), 28570sch, 32790 (9680)	
$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^a$	21830 (2050), 28730sch, 32150 (10140)	
$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^b$	19760 (10600), 24690sch, 33560 (11600)	
$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^a$	21740 (2240), 28570sch, 32050 (10920)	
$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^a$	19440 (4560), 28570sch, 32260 (10850)	
$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2(\text{MeSC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^a$	19460 (6230), 28830sch, 33900sch	
$[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^a$	17540sch, 20920sch, 24690 (2050), 32260 (2700)	

^a CH_2Cl_2 , ^b Hexan; sch = Schulter

Eine Zusammenstellung der charakteristischen IR-,
 ^1H -NMR- und massenspektroskopischen Daten der dargestellten Mo-Komplexe zeigt Tab. V. Die gemessenen Werte liegen durchweg im erwarteten Bereich. Auffällig in den ^1H -NMR-Spektren der $\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ -Komplexe sind die durch unterschiedliche J_{PCH_3} - bzw. J_{PP} -Kopplungen hervorgerufenen Aufspaltungsmuster der PMe_3 -Liganden. Sie dürften auf unterschiedliche PMoP-Winkel zurückzuführen sein, die ihrerseits wieder von n in den $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken abhängen^[31].

Tab. V Ausgewählte IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektroskopische Daten der Mo-Komplexe

Komplex	IR $\nu_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}]^{\text{a}}$	$^1\text{H-NMR}$ [ppm] rel. TMS $^{\text{b}}$	MS [m/e] $^{\text{c}}$
[Mo(CO) $_2$ (PMe $_3$) $_2$ (SC $_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$)]	1919	7,3 (m, 8, arom.H)	524 [M $^+$ -CO]
	1860	3,2 (m, 4, SCH $_2$)	
		2,0 (q, 2, CCH $_2$)	
		1,7 (d, 9, PCH $_3$) $^{\text{e}}$	
[Mo(CO)(PMe $_3$) $_2$ (SC $_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$)]	1809 $^{\text{d}}$	7,4 (m, 8, arom.H)	572 M $^+$
	1799	4,1 (s, 2, CH $_2$)	544 [M $^+$ -CO]
		1,4 (t, 18, PCH $_3$) $^{\text{f}}$	
[Mo(CO)(PMe $_3$) $_2$ (SC $_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$)]	1785	7,3 (m, 8, arom.H)	524 [M $^+$ -PMe $_3$]
		3,1 (t, 4, SCH $_2$)	
		2,1 (q, 2, CCH $_2$)	
		1,6 (d, 18, PCH $_3$) $^{\text{g}}$	
[Mo(CO)(PMe $_3$) $_2$ (SC $_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}$)]	1785	7,4 (m, 8, arom.H)	614 M $^+$
		3,0 (m, 4, SCH $_2$)	586 [M $^+$ -CO]
		2,0 (m, 4, CCH $_2$)	
		1,2 (s, 18, PCH $_3$) $^{\text{h}}$	

Forts. Tab. V

	IR $\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$ ^a	¹ H-NMR [ppm] rel. TMS ^b	MS [m/e] ^c
[Mo(CO)(PMe ₃) ₂ (MeSC ₆ H ₄ S)]	1803	7,5(m, 8, arom.H) 2,5(s, 6, CH ₃) 1,3(s, 18, PCH ₃)	588 M ⁺
[Mo(PMe ₃) ₂ (SC ₆ H ₄ S-(CH ₂) ₃ -SC ₆ H ₄ S)]	-	7,6(m, 8, arom.H) 3,6(m, 4, SCH ₂) 2,4(m, 2, CCH ₂) 1,4(m, 18, PCH ₃)	530 M ⁺ 496 [M ⁺ -PMe ₃]
[Mo(PMe ₃) ₂ (S ₂ C ₆ H ₄) ₂]	-	-	530 M ⁺
[Mo(CO) ₃ (PMe ₃) ₂ (S ₂ C ₆ H ₄)]	1922 1853 1830	7,6(m, 4, arom.H) 1,9(d, 18, PCH ₃) ⁱ	444 M ⁺ 416 [M ⁺ -2CO] 396 [M ⁺ -PMe ₃]

^a KBr, ^b CD₂Cl₂, ^c FD-Spektren, ^d in Lösung eine ν_{CO} -Bande, ^e $J_{\text{PCH}_3} = 10$ Hz, ^f Aufspaltung des "pseudo"-Triplets 3 Hz, ^g Aufspaltung des "pseudo"-Dubletts = 8 Hz, ^h breit,

ⁱ Aufspaltung des "pseudo"-Dubletts 10 Hz; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett,

q = Quartett, m = Multipllett

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeines

Alle Reaktionen wurden - sofern nicht anders vermerkt - bei RT unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden absolutiert und mit Stickstoff gesättigt [32]. Das für die Säulenchromatographie benutzte Kieselgel 60 (Korngröße 0,063 - 0,200 mm) der Fa. Merck wurde 6 h im HV bei RT getrocknet und anschließend mit Stickstoff gesättigt.

Die Umsetzungen wurden nach Möglichkeit IR-spektroskopisch mit einem Zeiss Infrarot-Spektralphotometer IMR 16 verfolgt. Dabei wurden Lösungsspektren unter Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen in KBr- oder CaF_2 -Küvetten und Festsubstanzen als KBr-Preßlinge vermessen.

^1H -NMR-Spektren wurden mit dem JNM-PMX 60 der Fa. Jeol, UV-VIS-Spektren mit dem PE 320 der Fa. Perkin-Elmer und Massenspektren mit dem MAT 212 der Fa. Varian aufgenommen. Gasanalysen wurden mit dem Philips Gaschromatographen PU 4500 (Säulenmaterial Poropack Q der Fa. Serva) durchgeführt. Als Bestrahlungsquelle diente ein 150 Watt Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau. Magnetische Momente wurden auf einer Gouy-Waage mit einem Forschungsmagneten B-E10C8 der Fa. Bruker-Physik bestimmt. Die Ausgangssubstanzen, soweit nicht im Handel erhältlich,

wurden nach folgenden Literaturangaben dargestellt:

$\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ [33], $\text{o-MeSC}_6\text{H}_4\text{SH}$ [34], PMe_3 [35], FeCl_2 [36], $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)]$ [37], $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dtd}]$ [4], $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_4]$ [38], $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ [26]. LiEt_3H (1 m THF-Lsg.) und $n\text{-BuLi}$ (1,6 m $n\text{-Hexan-Lsg.}$) wurden von der Fa. Ega bezogen.

3.2. Synthesen und Reaktionen

3.2.1. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$

2,83 g (2,36 ml, 20 mmol) $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ in 30 ml MeOH werden mit 152 mg (40 mmol) LiOMe in MeOH umgesetzt. Nach Zugabe von 1,98 g (10 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wird 10 min bei RT gerührt und anschließend 1 h CO eingeleitet. Man erhält eine klare, tiefrote Lösung mit 10 mmol $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$.

3.2.2. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CH}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

In einer CO-Atmosphäre tropft man innerhalb 1 min 2,68 g (0,81 ml, 10 mmol) CH_2I_2 zu 10 mmol $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ in 60 ml MeOH. Anschließend rührt man noch 2 min, filtriert die ausgefallenen Kristalle ab und wäscht mit ca. 30 ml MeOH nach, bis das MeOH farblos abläuft. Nach Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ erhält man braune Nadeln, die 5 h im HV getrocknet werden. Ausbeute 1,18 g (29% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 44,29, H 2,52%. Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_4\text{Fe}$ (406,32): C 44,34, H 2,48%.

3.2.3. $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{EtSC}_6\text{H}_4\text{S})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$

Zu einer Lösung von 2,5 mmol $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ in 30 ml MeOH tropft man langsam 0,73 g (0,5 ml, 6,7 mmol) EtBr bis die ν_{CO} -Banden bei 1990 und 1935 cm^{-1} völlig verschwunden sind. Aus der schwarzroten Lösung fallen bei Zugabe von 1,05 g (2,5 mmol) PPh_4Br in 10 ml MeOH braune Kristalle von $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{EtSC}_6\text{H}_4\text{S})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ aus, die mit 30 ml MeOH und 10 ml Et_2O gewaschen und 2 h im HV getrocknet werden. Ausbeute 0,65 g (36% d.Th.). Elementaranalyse: Gef. C 63,19, H 4,30%. Ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{PS}_4\text{Fe}$ (760,72): C 63,15, H 4,37%.

3.2.4. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 3-8, 12$)

In einer CO-Atmosphäre werden jeweils zu 5 mmol $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ in 80 ml MeOH innerhalb von 1 h 5 mmol des α, ω -Dibromalkans in 10 ml MeOH zugetropft (bei $\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{Br}$ in $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O} = 1:1$). Anschließend wird noch solange gerührt, bis die ν_{CO} -Banden bei 1998 und 1952 cm^{-1} verschwunden sind. Die ausgefallenen kupferfarbenen, mikrokristallinen Pulver werden abfiltriert, mit ca. 50 ml MeOH gewaschen, bis das MeOH farblos abläuft, mit 10 ml Et_2O nachgewaschen und 5 h im HV getrocknet. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$: Ansatz 1,01 g (0,51 ml) $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$; Ausbeute 1,14 g (53% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 46,48, H 3,50%. Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_4\text{Fe}$

(434,37): C 47,00, H 3,25%. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$: Ansatz 1,08 g (0,60 ml) $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$; Ausbeute 1,42 g (63% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 48,19, H 4,04%.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_4\text{Fe}$ (448,40): C 48,20, H 3,60%.

$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_5-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$: Ansatz 1,15 g (0,68 ml) $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$; Ausbeute 1,80 g (78% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 49,43, H 4,11%. Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_4\text{Fe}$ (462,42):

C 49,35, H 3,92%. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$: Ansatz 1,22 g (0,70 ml) $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$; Ausbeute 1,65 g (69% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 50,98, H 4,40%. Ber.

für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_4\text{Fe}$ (476,45): C 50,41, H 4,23%. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_7-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$: Ansatz 1,29 g (0,85 ml) $\text{Br}(\text{CH}_2)_7\text{Br}$; Ausbeute 1,98 g (81% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.

C 51,92, H 4,83%. Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_4\text{Fe}$ (490,48): C 51,42, H 4,52%. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_8-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$: Ansatz 1,36 g (0,93 ml) $\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{Br}$; Ausbeute 1,92 g (76% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 51,96, H 5,18%. Molmasse 504 (massenspektrometrisch, FD). Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_4\text{Fe}$ (504,50):

C 52,37, H 4,80%. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$: Ansatz 1,64 g $\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{Br}$; Ausbeute 2,02 g (72% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 58,90, H 6,62%. Ber. für

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}_4\text{Fe}$ (560,61): C 55,70, H 5,75%.

3.2.5. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ (n = 8,12) unter Verdünnungsbedingungen

In einer CO-Atmosphäre tropft man 10 mmol $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ und 2,72 g $\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{Br}$ bzw. 3,28 g $\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{Br}$ (je 10 mmol),

jeweils gelöst in 250 ml MeOH (bei $\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{Br}$ 250 ml MeOH/ Et_2O , 1:1), gleichzeitig und in gleichen Volumenanteilen während 6 h in 500 ml vorgelegtes MeOH. Nach 3 d wird der ausgefallene rotbraune Niederschlag abfiltriert, mit jeweils 50 ml MeOH und Et_2O gewaschen und 10 h im HV getrocknet. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_8-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$: Ausbeute 550 mg (11% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 53,81, H 5,00%. Molmasse 473 (kryoskopisch, DMSO). Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_4\text{Fe}$ (504,50): C 52,37, H 4,80%. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$: Ausbeute 728 mg (13% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 54,22, H 5,53%. Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}_4\text{Fe}$ (560,61): C 55,70, H 5,75%.

3.2.6. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

In einer CO-Atmosphäre tropft man zu 10 mmol $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ in 30 ml MeOH 3,57 g (2 ml, 17,7 mmol) Me_2CBr_2 und rührt anschließend unter CO 2 h bei 45 °C. Aus der Lösung scheiden sich braune Nadeln ab, die bei RT abfiltriert, mit 30 ml MeOH gewaschen und 2 h im HV getrocknet werden. Ausbeute 1,48 g (34% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 47,01, H 3,38%. Molmasse 434 (massenspektrometrisch, FD). Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_4\text{Fe}$ (434,37): C 47,00, H 3,25%.

3.2.7. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2\text{COCH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

Zu 5 mmol $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ in 50 ml MeOH tropft man in einer CO-Atmosphäre langsam 0,64 g (10 mmol)

$\text{ClCH}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ in 10 ml MeOH. Aus der Lösung fallen rote Mikrokristalle aus, die mit ca. 50 ml MeOH sowie 10 ml Et_2O gewaschen und 5 h im HV getrocknet werden. Ausbeute 0,94 g (42% d. Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$). Elementaranalyse: Gef. C 46,55, H 2,83%. Molmasse 448 (massenspektrometrisch, FD). Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_4\text{Fe}$ (448,36): C 45,54, H 2,70%.

3.2.8. $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]_2$

250 mg (0,57 mmol) $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 gerührt. Innerhalb von 3 h läßt sich IR-spektroskopisch das Verschwinden der ν_{CO} -Banden bei 2020 und 1985 cm^{-1} verfolgen, wobei sich die Lösung entfärbt und ein brauner, sehr feiner Niederschlag ausfällt, der abgetrennt, mit CH_2Cl_2 gewaschen und 5 h im HV getrocknet wird. Ausbeute 122 mg (53% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 47,68, H 3,77%. Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_8\text{Fe}$ (812,72): C 47,29, H 3,47%.

3.2.9. $[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]_x$ durch Decarbonylierung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($n = 1,4-8,12$)

150 mg des jeweiligen Dicarboxylkomplexes werden in 30 ml schwach siedendem THF 15 min gerührt, wobei sich die Lösung entfärbt. Der ausgefallene braune Niederschlag wird abgetrennt, 5 h im HV getrocknet und nur IR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert.

3.2.10. $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

448 mg (1 mmol) $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ in 20 ml THF werden mit 0,23 ml (ca. 2,3 mmol) PMe_3 versetzt. Der Verlauf der Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt. Wenn die ν_{CO} -Bande bei 1940 cm^{-1} ihre maximale Intensität erreicht hat, zieht man zur Trockne ab, löst in 10 ml THF und zentrifugiert. Aus der abdekantierten Lösung erhält man durch fraktionierte Kristallisation mit Et_2O (RT/-78 °C) 144 mg (29% d. Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ braunes Pulver. Elementaranalyse: Gef. C 50,82, H 5,55%. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{OPS}_4\text{Fe}$ (496,46): C 48,40, H 5,07%.

3.2.11. $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

Zu 326 mg (0,2 ml, 1,1 mmol) $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ und 119 mg (2,2 mmol) NaOMe in 15 ml MeOH gibt man 0,3 ml (ca. 3 mmol) PMe_3 und tropft langsam 220 mg (1,1 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml MeOH zu. Dabei fällt zunächst ein amorpher Niederschlag aus, der sich bei weiterem Rühren in olivfarbene Mikrokristalle umwandelt. Nach 1 h wird der Feststoff abfiltriert, mit MeOH gewaschen, aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ bei RT/-30 °C umkristallisiert und 5 h im HV getrocknet. Ausbeute 238 mg (43% d. Th.) olivfarbene Kristalle. Elementaranalyse: Gef. C 45,37, H 5,33%. Molmasse 502 (massenspektrometrisch, FD). Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{S}_4\text{Fe}$ (502,44): C 45,42, H 5,62%.

3.2.12. $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ ($n = 1, 3, 4, 5, 7, 12$) und
 $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$

7 mmol des entsprechenden Fe-Komplexes werden in 80 ml THF mit 2 ml konz. HCl etwa 1 h bis zur Bildung einer klaren, gelben Lösung zum Sieden erhitzt. Nach Abkondensieren des THF wird der gelbbraune, viskose Rückstand dreimal mit 30 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten Et_2O -Lösungen werden über 5 g SiO_2 filtriert. Der Et_2O wird abkondensiert und man erhält die rohen Liganden als hellgelbe viskose Öle. Eine Chromatographie in CCl_4 über SiO_2 liefert die reinen Liganden als weiße Pulver ($n = 3$, Smp. 35 - 37 °C; $n = 4$, Smp. 49 - 52 °C; $n = 12$, Smp. 53 - 55 °C) bzw. farblose Öle ($n = 1, 5, 7$) und $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$.

$\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$: Ansatz 2,84 g Fe-Komplex; Ausbeute 1,53 g (74% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 52,69, H 4,11%. Molmasse 296 (massenspektrometrisch, EI). Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{S}_4$ (296,47): C 52,66, H 4,08%.

$\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$: Ansatz 3,04 g Fe-Komplex; Ausbeute 1,23 g (54% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 55,56, H 4,92%. Molmasse 324 (massenspektrometrisch, EI). Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{S}_4$ (324,52): C 55,51, H 4,97%.

$\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$: Ansatz 3,14 g Fe-Komplex; Ausbeute 1,11 g (47% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 56,83, H 5,41%. Molmasse 338 (massenspektrometrisch, EI). Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_4$ (338,54): C 56,77, H 5,63%.

$\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_5-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$: Ansatz 3,24 g Fe-Komplex; Ausbeute 1,16 g (44% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 57,82, H 5,78%. Molmasse 352 (massenspektrometrisch, EI). Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{S}_4$ (352,57): C 57,90, H 5,71%.

$\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_7-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$: Ansatz 3,43 g Fe-Komplex; Ausbeute 1,01 g (38% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 59,99, H 6,41%. Molmasse 380 (massenspektrometrisch, EI). Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{S}_4$ (380,62): C 59,95, H 6,36%.

$\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$: Ansatz 3,92 g Fe-Komplex; Ausbeute 1,19 g (38% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 63,99, H 7,72%. Molmasse 450 (massenspektrometrisch, EI). Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{S}_4$ (450,75): C 63,95, H 7,60%.

$\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$: Ansatz 3,04 g Fe-Komplex; Ausbeute 1,11 g (49% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 55,58, H 4,99%. Molmasse 324 (massenspektrometrisch, EI). Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{S}_4$ (324,52): C 55,51, H 4,97%.

3.2.13. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{dttd})]$ mit LiBET_3H zu $(\text{PPh}_4)_2$
 $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ bzw. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

992 mg (3,2 mmol) dttd- H_2 in 40 ml THF werden bei -78°C mit 4 ml ($\hat{=}$ 6,4 mmol) n-BuLi in Hexan und bei RT mit 406 mg (3,2 mmol) FeCl_2 versetzt. Anschließendes Rühren (ca. 30 min) bei 50°C ergibt eine klare, tiefrote Lösung. Sie wird erneut auf -78°C gekühlt, mit 6,4 ml ($\hat{=}$ 6,4 mmol) LiBET_3H versetzt und auf RT erwärmt. Das dabei entstehende Gas (ca. 80 ml, 3,6 mmol) wird aufgefangen und gaschromato-

graphisch als Gemisch von C_2H_4 und H_2 identifiziert. Aus der tiefbraunen Reaktionslösung fallen beim Zutropfen von 2,7 g (6,4 mmol) PPh_4Br oder von 0,7 g (6,4 mmol) NMe_4Cl , jeweils gelöst in 10 ml MeOH, braune Kristalle (PPh_4 -Salz) oder ockerfarbene Mikrokristalle (NMe_4 -Salz) aus, die abfiltriert, mit THF und MeOH gewaschen und 20 h im HV getrocknet werden.

$(PPh_4)_2[Fe(S_2C_6H_4)_2]$: Ausbeute 2,26 g (70% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 71,44, H 5,17%. Ber. für $C_{60}H_{48}P_2S_4Fe$ (1015,01): C 70,99, H 4,77%.

$(NMe_4)_2[Fe(S_2C_6H_4)_2]$: Ausbeute 1,03 g (66% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 50,45, H 6,86, N 5,31%. Ber. für $C_{20}H_{32}N_2S_4Fe$ (484,57): C 49,57, H 6,66, N 5,78%.

3.2.14. Umsetzung von Na_2dttd mit $Fe(CO)_5$ zu $[Fe(CO)dttd]_2$ und $(PPh_4)_2[Fe(S_2C_6H_4)_2]$

496 mg (1,6 mmol) $dttd-H_2$ in 30 ml n-BuOH und 173 mg (3,2 mmol) NaOMe in 2 ml MeOH werden mit 0,2 ml (1,6 mmol) $Fe(CO)_5$ zum Sieden erhitzt. Bereits nach wenigen Minuten beginnen sich braune Mikrokristalle abzuscheiden. Nach 1 h läßt man auf RT abkühlen und filtriert den Feststoff ab, der mit MeOH gewaschen, 2 h im HV getrocknet und IR-spektroskopisch als $[Fe(CO)dttd]_2$ identifiziert wird. Ausbeute 45 mg (7% d. Th.). Aus der Mutterlauge fallen nach Zutropfen von 1,33 g (3,2 mmol) PPh_4Br in 10 ml MeOH braune Kristalle von $(PPh_4)_2[Fe(S_2C_6H_4)_2]$ aus, die mit MeOH und

Et_2O gewaschen und 2 h im HV getrocknet werden. Ausbeute 1,4 g (86% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 71,02, H 4,74%.

3.2.15. Direktsynthese von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ und $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ aus $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ und FeCl_2

710 mg (0,59 ml, 5 mmol) $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ werden in 30 ml THF bei -78°C mit 6,25 ml (≈ 10 mmol) $n\text{-BuLi}$ in Hexan, dann bei RT mit 317 mg (2,5 mmol) FeCl_2 versetzt und bei 50°C bis zur Bildung einer tiefbraunen Lösung erhitzt (ca. 30 min). Beim Zutropfen von 2,1 g (5 mmol) PPh_4Br oder von 550 mg (5 mmol) NMe_4Cl , jeweils gelöst in 10 ml MeOH, fallen braune Kristalle (PPh_4 -Salz) oder ockerfarbene Mikrokristalle (NMe_4 -Salz) aus, die abfiltriert, mit MeOH und Et_2O gewaschen und 2 h im HV getrocknet werden. $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$: Ausbeute 2,2 g (87% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 70,78, H 4,62%. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$: Ausbeute 870 mg (72% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 51,08, H 7,03, N 5,68%.

3.2.16. Synthese von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ aus $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ und CO

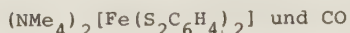
406 mg (0,4 mmol) $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ werden in 30 ml THF suspendiert und 20 h unter CO gerührt. Der braune, mikrokristalline Feststoff wird abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und 2 h im HV getrocknet. Ausbeute 380 mg (91% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 70,14, H 4,73%. Ber. für $\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{OFeP}_2\text{S}_4$ (1043,02): C 70,24, H 4,63%.

3.2.17. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ mit LiSEt im Überschuß zu $(\text{PPh}_4)_2 [\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

0,89 g (1,07 ml, 14,4 mmol) EtSH in 30 ml THF werden bei -78 °C mit 9 ml ($\hat{=}$ 14,4 mmol) n-BuLi in Hexan und dann bei RT mit MeOH (ca. 5 ml) versetzt, bis eine klare Lösung entsteht. Man gibt 1 g (2,4 mmol) $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ zu und verfolgt IR-spektroskopisch den Verlauf der Reaktion. Innerhalb etwa 1 h verschwinden die beiden ν_{CO} -Banden bei 2030 und 1985 cm^{-1} von $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$ und zwei neue ν_{CO} -Banden bei 1990 und 1938 cm^{-1} tauchen auf. Das bei der Reaktion gebildete Ethylen wird gaschromatographisch nachgewiesen. Aus der tiefbraunen Lösung fallen beim Zutropfen von 1,89 g (4,5 mmol) PPh_4Br in 10 ml MeOH innerhalb von 16 h braune Kristalle aus, die abfiltriert, mit MeOH gewaschen und 2 h im HV getrocknet werden. Ausbeute 1,54 g (62% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 71,31, H 5,11%.

Nachweis des gebildeten EtSSEt: Man kondensiert die flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge bei RT im Ölpumpenvakuum ab, extrahiert den viskosen, schwarzbraunen Rückstand 3 x mit 10 ml CCl_4 und filtriert die vereinigten Extrakte über 5 g SiO_2 . Nach dem Abkondensieren des CCl_4 bleibt ein braunes Öl zurück, das durch Kugelorhrdestillation gereinigt und ^1H -NMR- sowie massenspektrometrisch als EtSSEt identifiziert wird. Ausbeute 54 mg (37% d. Th.) hellgelbes Öl.

3.2.18. Synthese von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ aus



291 mg (0,6 mmol) $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ werden in 15 ml CO-gesättigtem THF suspendiert und 30 min in einer CO-Atmosphäre gerührt. Man erhält einen blaugrünen, mikrokristallinen Feststoff, der abfiltriert, mit 3 x 5 ml MeOH und 10 ml Et_2O gewaschen und im CO-Strom getrocknet wird. Ausbeute 203 mg (66% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 50,84, H 7,25, N 5,28%. Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{OS}_4\text{Fe}$ (512,57): C 49,20, H 6,29, N 5,47%.

3.2.19. UV-Bestrahlung von $(\text{NMe}_4)_2\text{dttd}$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)]$ unter Bildung von $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

496 mg (1,6 mmol) dttd- H_2 in 30 ml MeOH werden mit 1,46 ml ($\hat{=}$ 3,2 mmol) NMe_4OH (20%ig in MeOH) sowie 310 mg (1,6 mmol) $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)]$ versetzt und bei 0 °C 30 min bestrahlt. Es fallen blauschwarze Kristalle aus, die abfiltriert, 2 x mit 5 ml MeOH sowie 1 x mit 10 ml Et_2O gewaschen und 30 min im HV getrocknet werden. Ausbeute 225 mg (26% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 51,26 H 7,17, N 5,63%.

3.2.20. $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

710 mg (5 mmol) o- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ in 30 ml MeOH werden mit 540 mg (10 mmol) NaOMe in 5 ml MeOH, dann mit 495 mg

(2,5 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ versetzt und 10 min gerührt. Man leitet 1 h einen CO-Strom durch die Lösung, tropft anschließend 2,1 g (5 mmol) PPh_4Br in 10 ml MeOH zu und filtriert nach 5 min die ausgefallenen braunen Kristalle ab, die mit MeOH gewaschen und 2 h im HV getrocknet werden. Ausbeute 2,17 g (81% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 69,15, H 4,84%. Ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{Fe}$ (1071,03): C 69,52, H 4,52%.

3.2.21. $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$

508 mg (0,5 mmol) $(\text{PPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ werden in 30 ml MeOH suspendiert und 2 h an der Luft gerührt. Die braunen Kristalle verfärben sich dabei in ca. 2 h nach grauschwarz. Man dekantiert den Niederschlag ab, wäscht mit MeOH, dann mit Et_2O und trocknet 2 h im HV. Ausbeute 325 mg (96% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 63,74, H 4,44%. Ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{56}\text{P}_2\text{S}_8\text{Fe}_2$ (1351,29): C 63,99, H 4,18%.

3.2.22. $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$

242 mg (0,5 mmol) $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ werden in ca. 30 ml MeOH gelöst und 2 h an der Luft gerührt. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle werden abfiltriert, mit MeOH und Et_2O gewaschen und 2 h im HV getrocknet. Umkristallisieren aus MeOH liefert 137 mg (67% d. Th.) $(\text{NMe}_4)_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$. Elementaranalyse: Gef. C 48,01,

H 5,20, N 3,24%. Ber. für $C_{32}H_{40}N_2S_8Fe_2$ (820,84):

C 46,82, H 4,91, N 3,41%.

3.2.23. $(PPh_4)[Fe(N_2H_4)(S_2C_6H_4)_2]$

710 mg (0,59 ml, 5 mmol) $o-C_6H_4(SH)_2$ in 30 ml THF werden mit 6,25 ml ($\approx$ 10 mmol) n-BuLi in Hexan bei $-78^\circ C$ versetzt und nach Zugabe von 495 mg (2,5 mmol) $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ 10 min gerührt. Man tropft 375 mg (0,36 ml, 7,5 mmol) N_2H_5OH und anschließend 1,05 g (2,5 mmol) PPh_4Br in 10 ml MeOH zu. Es fallen rotbraune Kristalle aus, die mit MeOH und Et_2O gewaschen und im HV 5 h getrocknet werden.

Ausbeute 867 mg (49% d. Th.). Elementaranalyse: Gef.

C 61,24, H 4,82, N 3,63%. Ber. für $C_{36}H_{32}N_2PS_4Fe$ (707,70): C 61,09, H 4,56, N 3,96%.

3.2.24. $(PPh_4)[Fe(NH_3)(S_2C_6H_4)_2]$

Man suspendiert 200 mg (0,15 mmol) $(PPh_4)_2[Fe(S_2C_6H_4)_2]_2$ in 30 ml THF und leitet bei $45^\circ C$ 10 min einen NH_3 -Strom durch die Lösung. Anschließend läßt man auf RT abkühlen, filtriert die dunkelroten Kristalle ab, wäscht mit Et_2O und trocknet 2 h im HV. Ausbeute 1,62 mg (79% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 61,92, H 4,70, N 1,78%. Ber. für $C_{36}H_{31}NPS_4Fe$ (692,68): C 62,42, H 4,51, N 2,02%.

3.2.25. $[MoCl_2(CO)_2(PMe_3)_3]$

10 g (37,8 mmol) $Mo(CO)_6$ werden mit Cl_2 zu $[MoCl_2(CO)_4]$ umgesetzt [38], das bei RT in 30 ml MeOH gelöst, über

Filterflocken filtriert und anschließend tropfenweise in etwa 1 min mit 11,5 ml (ca. 115 mmol) PMe_3 versetzt wird. Nach ca. 5 min kristallisiert $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ in gelben Kristallen aus, die abfiltriert, bei 0 °C mit 3 x 10 ml MeOH sowie 3 x 10 ml Et_2O gewaschen, aus CH_2Cl_2 /Petrolether (2:1) bei 20 °/-78 °C umkristallisiert und 2 h im HV getrocknet werden. Ausbeute 9,3 g (54% d. Th. bez. auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$). Elementaranalyse: Gef. C 29,34, H 6,09%. Molmasse 453 (^{98}Mo , massenspektrometrisch, FD). Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Mo}$ (451,08): C 29,28, H 6,03%.

3.2.26. $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dttd}]$

Eine Lösung von 500 mg (1,6 mmol) dttd- H_2 und 173 mg (3,2 mmol) NaOMe in 10 ml MeOH wird bei RT langsam zu 722 mg (1,6 mmol) $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ in 40 ml MeOH getropft. Innerhalb von ca. 5 min fallen orange Kristalle von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dttd}]$ aus, die abfiltriert, mit MeOH und mit Et_2O gewaschen und 2 h im HV getrocknet werden. Ausbeute 738 mg (86% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 42,55, H 3,99%. Molmasse 538 (^{98}Mo , massenspektrometrisch, FD). Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{PS}_4\text{Mo}$ (536,51): C 42,52, H 3,95%.

3.2.27. $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

Eine Lösung von 324 mg (1 mmol) $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ und 108 mg (2 mmol) NaOMe in 10 ml MeOH wird bei RT

innerhalb 5 min zu 451 mg (1 mmol) $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ in 15 ml MeOH getropft. Bereits während des Zutropfens fällt ein oranges Pulver aus, das abfiltriert, 3 x mit 5 ml MeOH und 3 x mit 5 ml Aceton gewaschen und aus 30 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1) bei 20 °/-30 °C umkristallisiert wird. Ausbeute 369 mg (67% d. Th.) orangerote Kristalle. Elementaranalyse: Gef. C 43,70, H 4,26%. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{PS}_4\text{Mo}$ (550,53): C 43,63, H 4,21%.

3.2.28. $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

Eine Lösung von 620 mg (2,1 mmol) $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ und 227 mg (4,2 mmol) NaOMe in 10 ml MeOH wird langsam bei RT zu 947 mg (2,1 mmol) $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ in 40 ml MeOH getropft. Dabei fällt ein voluminöser roter Niederschlag aus, der sich bei weiterem Rühren in ein zinnoberrotes, mikrokristallines Pulver umwandelt. Nach 30 min wird abfiltriert, mit MeOH und Et_2O gewaschen und 2 h im HV getrocknet. Ausbeute 873 mg (73% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 42,13, H 4,96%. Molmasse 572 (^{98}Mo , massenspektrometrisch, FD). Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{PS}_4\text{Mo}$ (570,54): C 42,10, H 4,95%.

3.2.29. $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

400 mg (0,73 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ werden in 30 ml MeOH suspendiert und mit 0,2 ml (ca. 2 mmol) PMe_3 gerührt. Nach etwa 2 h erhält man eine fast klare, tiefrote Lösung, die über Filterflocken

filtriert, auf 20 ml eingeeengt und auf -35 °C gekühlt wird. Es fallen violette Kristalle aus, die abfiltriert, mit 3 x 5 ml MeOH gewaschen und 2 h im HV getrocknet werden. Ausbeute 374 mg (86% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 44,16, H 5,46%. Ber. für $C_{22}H_{32}OP_2S_4Mo$ (598,59): C 44,14, H 5,39%.

3.2.30. $[Mo(CO)(PMe_3)_2(SC_6H_4S-(CH_2)_4-SC_6H_4S)]$

Eine Lösung von 338 mg (1 mmol) $HSC_6H_4S-(CH_2)_4-SC_6H_4SH$ und 108 mg (2 mmol) NaOMe in 10 ml MeOH wird bei RT langsam zu 451 mg (1 mmol) $[MoCl_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ in 30 ml MeOH getropft. Innerhalb von ca. 1 min fällt ein rotes Pulver aus, das abfiltriert, mit MeOH und Et_2O gewaschen und bei 20 °/-30 °C aus 30 ml CH_2Cl_2/Et_2O (1:1) umkristallisiert wird. Ausbeute 235 mg (38% d. Th.) rosarote Mikrokristalle. Elementaranalyse: Gef. C 45,13, H 5,61%. Molmasse 614 (^{98}Mo , massenspektrometrisch, FD). Ber. für $C_{23}H_{34}OP_2S_4Mo$ (612,62): C 45,09, H 5,59%.

3.2.31. $[Mo(CO)(PMe_3)_2(MeSC_6H_4S)_2]$

Eine Lösung von 312 mg (0,27 ml, 2 mmol) o- $MeSC_6H_4SH$ wird in 10 ml MeOH mit 2 mmol NaOMe versetzt und langsam zu 451 mg (1 mmol) $[MoCl_2(CO)_2(PMe_3)_3]$ in 20 ml MeOH getropft. Man erhält sofort eine tiefrote Lösung, aus der nach ca. 1 h braunrote Kristalle ausfallen, die abfiltriert, mit MeOH und Et_2O gewaschen und 2 h im HV

getrocknet werden. Einengen der Mutterlauge und Stehenlassen über Nacht liefern eine weitere Fraktion IR-spektroskopisch identischer, braunroter Kristalle.

Umkristallisieren aus MeOH ergibt 252 mg (43% d. Th.) reines $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{MeSC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ als braune Kristalle.

Elementaranalyse: Gef. C 43,10, H 5,59%. Molmasse 588 (^{98}Mo , massenspektrometrisch, FD). Ber. für

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}_4\text{Mo}$ (586,61): C 43,00, H 5,50%.

3.2.32. $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

In einer Lösung von 324 mg (1 mmol) $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-$
 $\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ und 108 mg (2 mmol) NaOMe in 20 ml MeOH werden
 471 mg (1 mmol) $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ suspendiert und 20 h bei
 RT gerührt. Die zunächst gelbe wandelt sich dabei in eine
 tiefbraune Suspension um. Der mikrokristalline Feststoff
 wird abfiltriert, mit MeOH und Et_2O gewaschen und 2 h im
 HV getrocknet. Ausbeute 160 mg (28% d. Th.). Elementar-
 analyse: Gef. C 44,22, H 5,67%. Molmasse 534 (osmometrisch
 in CH_2Cl_2). Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{S}_4\text{Mo}$ (570,59): C 44,20,
 H 5,65%.

3.2.33. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ mit N_2H_4

Zu 110 mg (0,19 mmol) $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$
 in 30 ml CH_2Cl_2 werden langsam 61 mg (0,06 ml, ca. 1,9
 mmol) abs. N_2H_4 in 5 ml MeOH getropft. Dabei beobachtet

man eine sofortige Reaktion: Die schwarzbraune Lösung trübt sich, ein intensiver PMe_3 -Geruch tritt auf und ein graugrünes Pulver fällt aus. Man rührt noch 2 h, filtriert den Feststoff ab, wäscht mit CH_2Cl_2 und trocknet 10 h im HV. Ausbeute 43 mg. Elementaranalyse: Gef. C 35,60, H 3,61, N 8,29%. Ber. für $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_4\text{Mo}$ (482,55): C 37,33, H 4,60, N 11,61%.

3.2.34. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dtttd}]$ mit PMe_3 zu
 $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

200 mg (0,37 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dtttd}]$ und 0,4 ml (ca. 4 mmol) PMe_3 werden 3 h in 40 ml MeOH zum Sieden erhitzt. Die ausfallenden orangen Mikrokristalle werden bei RT abfiltriert, mit MeOH gewaschen und 2 h im HV getrocknet. Ausbeute 170 mg (87% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 40,23, H 4,42%. Molmasse: 530 (^{98}Mo , massenspektrometrisch, FD). Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{S}_4\text{Mo}$ (528,51): C 40,90, H 4,96%.

3.2.35. Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ ($n = 1,2$)
 mit $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ zu $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

In einer Lösung von 296 mg bzw. 310 mg (1 mmol) des Schwefelliganden und 108 mg (2 mmol) NaOMe in 30 ml MeOH werden 471 mg (1 mmol) $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ suspendiert und 12 h bei RT gerührt. Die gebildeten orangeroten Mikrokristalle

werden abfiltriert, 5 x mit 5 ml MeOH gewaschen und 2 h im HV getrocknet. Ausbeute 444 mg (84% d. Th.). Elementaranalyse bei $n = 1$: Gef. C 42,07, H 5,16%.

3.2.36. Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CMe}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ mit
 $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ zu $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

In einer Lösung von 150 mg (0,46 mmol) des Schwefelligananden und 50 mg (0,92 mmol) NaOMe in 10 ml MeOH werden bei RT 216 mg (0,46 mmol) $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ suspendiert. Nach 3 h werden die gebildeten orangen Mikrokristalle abfiltriert, 5 x mit 5 ml MeOH gewaschen und 2 h im HV getrocknet. Ausbeute 221 mg (91% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 41,01, H 5,02%.

3.2.37. Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-CMe}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ mit
 $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ zu $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$

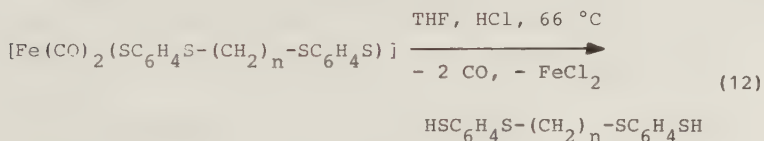
Eine Lösung von 324 mg (1 mmol) $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{S-CMe}_2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ und 108 mg (2 mmol) NaOMe in 6 ml MeOH wird bei RT in 5 min zu einer Suspension von 451 mg (1 mmol) $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ in 15 ml MeOH getropft. Dabei wandelt sich die gelbe Suspension in eine klare, rote Lösung um, aus der nach wenigen Minuten weinrote Kristalle ausfallen, die abfiltriert, 3 x mit 3 ml MeOH gewaschen und 3 h im HV getrocknet werden. Ausbeute 184 mg (78% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 38,25, H 4,72%. Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_2\text{Mo}$ (472,32): C 38,14, H 4,69%.

3.2.38. UV-Bestrahlung von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ unter Bildung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$

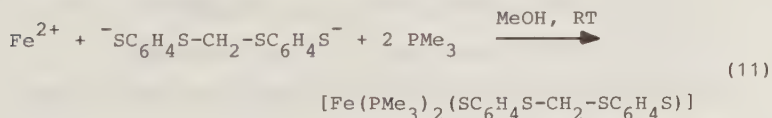
600 mg (1,05 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ werden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in 30 ml Toluol bis zum Verschwinden der ν_{CO} -Bande bei 1820 cm^{-1} bestrahlt, wobei die Lösung tiefviolett wird. Nach dem Abkondensieren des Toluol wird der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Beim Kühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ fällt ein violettes Pulver aus, das abfiltriert, mit 3 x 3 ml Hexan gewaschen und 2 h im HV getrocknet wird. Ausbeute 112 mg (68% d. Th.). Elementaranalyse: Gef. C 39,09, H 5,47%.

Grundkörper $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$, ihre Stabilität sowie Reaktivität werden jedoch stark von der Länge der $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken beeinflusst, z.B. erfolgt in den Komplexen mit längeren Alkylbrücken die CO-Substitution wesentlich rascher als in $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{dttd}]$.

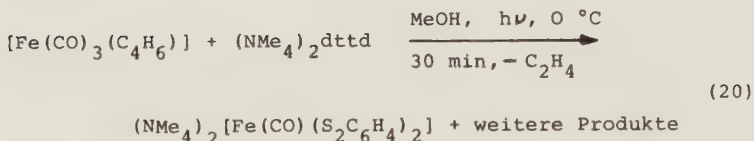
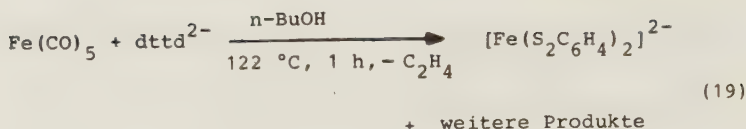
Die freien Thioether-thiole ließen sich aus den Fe-Komplexen gemäß Gl. 12 erhalten und charakterisieren:



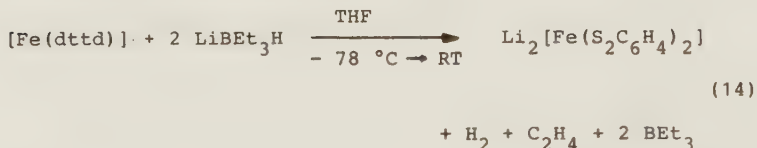
Dies erlaubte die Synthese zahlreicher weiterer Komplexe und die Untersuchung der Ligandeneigenschaften auch gegenüber anderen Metallzentren. Z.B. läßt sich der Bis(trimethylphosphin)-Komplex $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ bequem und rasch gemäß Gl. 11 synthetisieren:



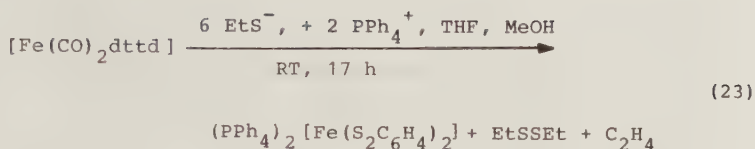
Mit elektronenreichen Fe-Zentren, z.B. den Fe(0)-Zentren von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)]$ reagieren dttd-Salze unter Oxidation des Fe-Zentrums und reduktiver Abspaltung der Alkylbrücke gemäß den Gl. 19 bzw. 20:



Der Ablauf der Reaktion nach Gl. 14



läßt sich am leichtesten mit dem intermediären Auftreten eines Fe(O)-Komplexes erklären, der anschließend die im Prinzip gleiche Reaktion wie bei Gl. 19 eingeht: Das [Fe(dttd)]-Fragment reagiert zu einem Fe(H₂)-Komplex, der unter reduktiver Eliminierung von H₂ in einen Fe(O)-Komplex übergeht und dann C₂H₄ unter Rückoxidation des Fe-Zentrums und Bildung des [Fe(S₂C₆H₄)₂]²⁻-Dianions abspaltet. Verwandte Reaktionen wurden auch bei den Umsetzungen von [Fe(SC₆H₄S-CMe₂-SC₆H₄S)] und [Fe(MeSC₆H₄S)₂] mit LiEt₃H beobachtet. In beiden Fällen werden die Thioether-thiolato-Liganden ebenfalls glatt desalkyliert. In zunächst sehr überraschender Weise tritt eine solche Desalkylierungsreaktion auch bei der Umsetzung von [Fe(CO)₂dttd] mit LiSEt gemäß Gl. 23 auf:



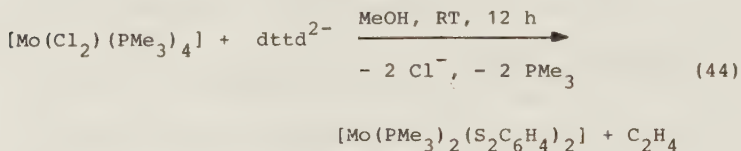
Für diesen unerwarteten Reaktionsverlauf wird ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem ebenfalls eine Fe(O)-Zwischenstufe durchlaufen wird.

Bei den erwähnten Reaktionen wurden neben dem schon bekannten $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ eine Reihe neuer Anionen wie $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ und $[\text{Fe}(\text{NH}_3)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ als NMe_4^- bzw. PPh_4^- -Salz isoliert und charakterisiert.

Die Reaktionen der mehrzähligen Thioether-thiolat-Liganden mit Mo-Komplexen schienen zunächst in regelloser Art und Weise zur Substitution von Liganden in den Ausgangs-Mo-Komplexen, zu Oxidationen der Mo-Zentren wie auch zur Spaltung der Schwefelliganden zu führen. Der Einsatz der zwei verschiedenen Mo(II)-Ausgangskomplexe $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ und $[\text{MoCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ in Kombination mit den mehrzähligen Liganden $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ ($n = 1-4$), $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-\text{CMe}_2-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ sowie $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{SMe}$ erlaubte es schließlich, Ordnungsprinzipien für den Ablauf dieser Reaktionen aufzufinden.

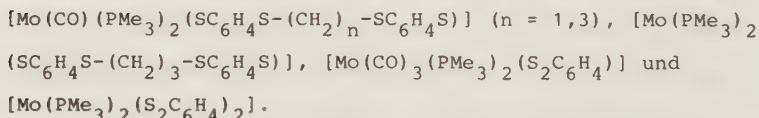
Z.B. reagieren die Na-Salze $\text{Na}_2[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]$ ($n = 1-4$) mit $[\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3]$ in Abhängigkeit von n zu $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_1-$ oder zu $\text{Mo}(\text{CO})_1(\text{PMe}_3)_2$ -Komplexen.

Der Einfluß der Alkylkettenlänge n wird auf die sterische Beanspruchung der Koordinationsstellen zurückgeführt, die sich in trans-Positionen zu den Thioetherfunktionen befinden. Für die Spaltung der Liganden und die Oxidation der Mo-Zentren beispielsweise nach Gl. 44



ist in erster Linie die Stabilität der bei der Desalkylierung intermediär gebildeten Carbokationen verantwortlich, ebenso wie die Elektronendichte am Metall.

Auch bei diesen Untersuchungen wurde eine Vielzahl neuer Komplexe isoliert und charakterisiert. Beispiele sind



5. Literaturverzeichnis

- 1 L. Tschugaev und W. Subbotin, Chem.Ber. 43 (1910) 1200.
- 2 a) J.R. Dilworth, Sulfur, its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio-, and Cosmosphere and Technology, Ed. by A. Müller und B. Krebs, Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 5, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1984) 141.
b) R. Eisenberg, Progr. Inorg. Chem. 10 (1968) 49.
c) I.G. Dance und T.R. Müller, Inorg. Chem. 13 (1974) 525.
- 3 a) J. LeGall, G. Moura, H.D. Peck, Jr., und A.V. Xavier, Iron-Sulfur-Proteins, Ed. by T.G. Spiro, J. Wiley and Sons, New York, (1982) 177.
b) A.W. Addison, W.R. Cullen und D. Dolphin, Biological Aspects of Inorganic Chemistry, Ed. by B.R. James, J. Wiley and Sons, New York, 1977.
c) A.J. Thomson, Nachr. Chem. Tech. Lab. 31 (1983) 647.
- 4 D. Sellmann, H.E. Jonk, H.R. Pfeil, G. Huttner und J.v. Seyerl, J. Organomet. Chem. 191 (1980) 171.
- 5 D. Sellmann und U. Kleine-Kleffmann, J. Organomet. Chem. 247 (1983) 307.
- 6 D. Sellmann und J. Schwarz, J. Organomet. Chem. 241 (1983) 343.
- 7 D. Sellmann, G. Lanzrath, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Krüger und K.H. Claus, Z. Naturforsch. 38 b (1983) 961.
- 8 a) D. Sellmann, U. Kleine-Kleffmann, L. Zapf, G. Huttner und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. 263 (1984) 321.
b) W. Ludwig, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1984.

- 9 a) M. De Sousa Healy und A.J. Rest, Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 21 (1978) 1.
b) J.S. Bradshaw und J.Y.K. Hui, J. Heterocyclic Chem. 11 (1974) 649.
c) G.N. Schrauzer, R.K.Y. Ho und R.P. Murillo, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 3508.
- 10 Teilweise veröffentlicht: D. Sellmann und W. Reißer, Z. Naturforsch. 39 b (1984) 1268.
- 11 a) A.R. Battersby, W. Howson und A.D. Hamilton, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1266 (1982).
b) J.P. Collman, R.R. Gagne, H.B. Gray und J.W. Hare, J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 6522.
- 12 a) R. Puddephatt, Chem. Soc. Rev. 12 (1983) 99.
b) W.E. Hill, D.M.A. Minaham und C.A. McAuliffe, Inorg. Chem. 22 (1983) 3382.
c) C. Crocker, R.J. Emington, R. Markham, C.J. Moulton, K.J. Odell und B.L. Shaw, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 4373.
- 13 a) B.L. Shaw, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 3856.
b) F. Vögtle, Chem. Zeitg. 96 (1972) 396.
- 14 D. Sellmann und U. Kleine-Kleffmann, J. Organomet. Chem. 258 (1983) 315.
- 15 J.L. Wardell, The Chemistry of the Thiol Group, Ed. by S. Patai, J. Wiley and Sons, London, Vol. 1, (1974) 163.
- 16 S.G. Murray und F.R. Hartley, Chem. Rev. 81 (1981) 365.
- 17 D. Sellmann, L. Zapf, J. Keller und M. Moll, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 18 D. Sellmann und L. Zapf, Angew. Chem. 96 (1984) 799; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23 (1984) 807.

- 19 O. Stelzer und S. Hietkamp, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 258.
- 20 D. Coucouvanis, D. Swenson, N.C. Baenziger, C. Murphy, H.D.G. Holah, N. Sfarnas, A. Simopoulos und A. Kostinkas, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3350.
- 21 a) M. Kamata, T. Yoshida, S. Otsuka, K. Hirotsu und T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3572.
- b) P.M. Boormann, T. Chivers, K.N. Mahadey und B.D. O'Dell, *Inorg. Chim. Acta* 19 (1976) L35.
- 22 D. Sellmann, P. Kreutzer, G. Huttner und A. Frank, *Z. Naturforsch.* 33 b (1978) 1341.
- 23 J.A. McCleverty, N.M. Atherton, N.G. Conelly und C.J. Winscom, *J. Chem. Soc. A* (1969) 2242.
- 24 J.A. McCleverty, N.M. Atherton, J. Locke, E.J. Wharton und C.J. Winscom, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 6082.
- 25 C.D. Garner, *Coord. Chem. Rev.* 45 (1982) 153.
- 26 E. Carmona, J.M. Martin, M.L. Poveda, J.L. Atwood und R. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3014.
- 27 a) R. Alvarez, E. Carmona und M.L. Poveda, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2731.
- b) H.F. Klein, *Angew. Chem.* 92 (1980) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 362.
- 28 E. Carmona, K. Doppert, J.M. Martin, M.L. Poveda, L. Sanchez und R. Sanchez-Delgado, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 530.
- 29 E.I. Stiefel, *Progr. Inorg. Chem.* 22 (1977) 1.
- 30 J. Hyde, L. Magin und J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1980) 204.
- 31 K.C. Dewhirst, W. Keim und C.A. Reilly, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 546.

- 32 Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
15. Aufl., Berlin, 1977.
- 33 I. Degani und R. Fochi, *Synthesis* 7 (1976) 471.
- 34 D. Sellmann, P. Kreutzer und E. Unger, *Z. Naturforsch.*
33 b (1978) 190.
- 35 W. Wolfsberger und H. Schmidtbaur, *Syn. React. Inorg.*
Metalorg. Chem. 4 (1974) 149.
- 36 G. Brauer, *Handbuch der präparativen Chemie*,
2. Aufl., Bd. II, Ferdinand Emke, Stuttgart, (1962)
1300.
- 37 G. Brauer, *Handbuch der präparativen Chemie*, 3. Aufl.,
Bd. III, Ferdinand Emke, Stuttgart, (1981) 1890.
- 38 R. Colton und J.B. Tomkins, *Aust. J. Chem.* 19 (1966)
1143.

Lebenslauf

Wolfgang Reißer

geboren am 15.07.1956 in Nürnberg

Heirat am 03.12.1982 mit Ruth Neumann

Eltern: Adolf Reißer, verst. 1967 und Erika Geuder,
 geb. Conrady, verw. Reißer, zweite Heirat
 1974 mit Friedrich Geuder

Ausbildung:

1962 - 1966 Grundschule in Nürnberg

1966 - 1976 Melanchthon-Gymnasium in Nürnberg

25.06.1976 Zeugnis der Reife

WS 1976/77 Beginn des Chemiestudiums an der Friedrich-
Alexander Universität Erlangen-Nürnberg

März 1979 Diplom-Vorprüfung

Nov. 1981 Diplom-Hauptprüfung

Dez. 1981 Beginn der Diplomarbeit unter Anleitung
 von Prof.Dr.D.Sellmann am Lehrstuhl für
Anorganische Chemie II an der Friedrich-
Alexander Universität Erlangen-Nürnberg

04.10.1982 Abschluß als Diplomchemiker und Beginn der
Doktorarbeit bei Prof.Dr.D.Sellmann
Tätig als wissenschaftlicher Mitarbeiter

